

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Solvatación del PMMA lineal y reticulado en mezclas  
cosolventes AcN-alcoholes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Rosa María Masegosa Fanego**

DIRECTOR:

**Irmina Hernández Fuentes**

**Madrid, 2015**



7P  
1984  
129

X-53-044031-1

Rosa María Masegosa Fanego

SOLVATACION DEL PMMA LINEAL Y RETICULADO EN MEZCLAS COSOLVENTES AcN-ALCOHOLES

Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 129/84

© Rosa María Masegosa Fanego  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1984  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-19171-1984

ROSA M. MASEGOSA FANEJO

SOLVATACION DEL PMMA LINEAL Y RETICULADO

EN MEZCLAS COSOLVENTES AcN - ALCOHOLES

DIRECTOR: DRA. I. HERNANDEZ FUENTES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MADRID, DICIEMBRE 1982



A mis padres y hermana  
y a Carlos.



Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de - Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra.Dña.Irmi na Hernández-Fuentes, a quien deseo expresar mi gratitud por toda la ayuda que me ha prestado, por su apoyo continuo y por su sincera amistad que, en todo momento, he recibido.

Deseo así mismo manifestar mi agradecimiento :

Al Prof.Dr.D.Arturo Horta Zubiaga por todas sus sugerencias que han contribuido de forma notable a la realización de esta Tesis.

Al Prof.Dr.D.Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física y Director de este Departamento, por las facilidades dadas para la realización del presente Trabajo.

A la Dra.Dña.Margarita Gonzalez Prolongo, que siempre ha estado a mi lado, y me ha sostenido y ayudado en todo momento durante estos - cuatro años.

Al Dr.D.Ramón Gonzalez Rubio por su ayuda en los cálculos con el ordenador y por sus continuas palabras de estímulo.

Al Dr.D.Miguel Llorente por sus interesantes comentarios.

Y a todas las personas de este Departamento que de una manera u otra han colaborado en - este Trabajo.





# I

## INDICE

1.- INTRODUCCION .....	1
BIBLIOGRAFIA .....	6
2.- MATERIALES Y METODOS .....	8
2.1.- Materiales .....	8
2.1.1.- Polímero de cadena lineal ..	8
2.1.2.- Líquidos orgánicos .....	8
2.1.3.- Monómeros e iniciador .....	9
2.2.- Viscosimetría .....	10
2.2.1.- Definiciones y extrapolaciones utilizadas .....	10
2.2.2.- Viscosímetro y calibrado ...	13
2.2.3.- Preparación de las medidas y realización .....	14
2.3.- Refractometría .....	15
2.3.1.- Calibrado .....	16
2.3.2.- Preparación de las medidas y realización .....	17

## II

2.4.- Difusión de luz .....	18
2.4.1.- Equipo de medida .....	19
2.4.2.- Preparación de las medidas ..	20
2.4.3.- Determinación de la relación Rayleigh y obtención de $M_w$ y $A_2$ .....	21
2.5.- Preparación de las redes de PMMA ...	26
2.5.1.- Polimerización .....	27
2.5.2.- Extracción de la fracción so- luble .....	28
2.6.- Determinación del grado de hinchamien- to del PMMA reticulado .....	29
2.7.- Determinación de la adsorción prefe- rencial del PMMA reticulado .....	30
BIBLIOGRAFIA .....	32
3.- ESTUDIO DE LAS MEZCLAS DE LIQUIDOS .....	34
3.1.- $G^E$ de los sistemas AcN(1)+PrOH(2) y AcN(1)+BuOH(2) .....	34
3.1.1.- Fundamento teórico .....	35
3.1.2.- Resultados .....	38
BIBLIOGRAFIA .....	58

### III

4.- RESULTADOS .....	60
4.1.- Caracterización de las muestras de PMMA por difusión de luz y viscosidad	60
4.2.- Viscosidades intrínsecas y constantes de Schultz-Blaschke del sistema PMMA/ AcN + BuOH .....	65
4.3.- Peso molecular y segundo coeficiente del virial aparentes del PMMA en las mezclas AcN + alcoholes .....	74
4.3.1.- Sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2) ..	76
4.3.2.- Sistema PMMA/AcN(1)+PrOH(2) ..	82
4.3.3.- Sistema PMMA/AcN(2)+MeOH(1) ..	90
4.4.- Equilibrio termodinámico del PMMA re- ticulado en la mezcla binaria AcN(1)+ BuOH(2) .....	96
4.4.1.- Hinchamiento de las redes de PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) .....	96
4.4.2.- Adsorción preferencial en el sistema ternario PMMA reticu- lado/AcN(1) + BuOH(2) .....	102
BIBLIOGRAFIA .....	109

#### IV

5.- CORRELACION DE RESULTADOS Y DISCUSION.....	112
5.1.- Dimensiones sin perturbar del PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) .....	112
5.2.- Transición isoterma reversible globu- lo-ovillo en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2) .....	127
5.3.- Adsorción preferencial y solvatación total en los sistemas PMMA/AcN + n-alcoholes .....	129
5.3.1.- Predicción de la solvatación total y adsorción preferen- cial en los sistemas PMMA li- neal/AcN+alcoholes a través de las teorías termodinámicas	135
5.4.- Predicción del hinchamiento y adsor- ción preferencial en el equilibrio en el sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2) .....	155
BIBLIOGRAFIA .....	161
RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	166

## CAPITULO 1.-INTRODUCCION



## 1.- INTRODUCCION

Dentro del estudio de sistemas constituidos por un polímero en una mezcla binaria de líquidos se encuentra el caso de los sistemas cosolventes. Dichos sistemas son aquellos en los que ambos líquidos por separado se comportan como malos disolventes o no disolventes del polímero a una determinada temperatura mientras que mezclas de ambos, de diferente composición, se comportan como mejores disolventes que cada uno de ellos a la misma temperatura.

Los sistemas cosolventes en general presentan un comportamiento análogo en lo que se refiere a las propiedades de sus disoluciones diluidas, como la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , el segundo coeficiente del virial,  $A_2$  y la adsorción preferencial,  $\lambda$ .

Tanto  $[\eta]$  como  $A_2$  alcanzan un valor máximo a una determinada composición de mezcla<sup>1-12</sup>, siendo consecuencia directa de los valores positivos de la  $G^E$  para la mezcla de líquidos que actúa como cosolvente para el polímero. A igualdad de volúmenes molares de los componentes de la mezcla de líquidos, la adsorción preferencial presentará un punto de inversión a la misma composición que está situado el máximo en  $A_2$ , lo que indica que dicha composición sería la más compatible para el polímero y sería retenida en el entorno del ovillo macromolecular por adsorción selectiva del componente deficitario en la mezcla.

Todo lo anterior trae como consecuencia que el efecto cosolvente haya sido asociado generalmente a la aparición de un máximo en  $A_2$  y una inversión en la adsorción preferencial. Sin embargo, las teorías termodinámicas de disoluciones de polímeros establecen que  $A_2$  alcanzará un máximo para altos valores del parámetro de interacción líquido(1)-líquido(2),  $\chi_{12}$ , y valores bajos de la adsorción preferencial<sup>13</sup>, y que  $\lambda$  presentará inversión, igualmente, para valores altos de  $\chi_{12}$  que deberán prevalecer sobre la diferencia en los volúmenes molares de los



líquidos y la diferencia en su interacción por el polímero.<sup>14</sup> Ambas condiciones se pueden presentar en sistemas polímero/disolvente + precipitante como es el caso del PMMA/benceno + metanol<sup>15</sup> y no constituyen una condición suficiente para establecer si un sistema es o no cosolvente, sino que la cosolventancia vendría determinada experimentalmente por la aparición de un mínimo en la curva de temperatura crítica consoluta superior en función de la composición de la mezcla; habiéndose establecido recientemente<sup>16</sup> que la magnitud del efecto cosolvente dependerá del balance entre las interacciones desfavorables de ambos líquidos constituyentes de la mezcla y las interacciones de cada líquido por separado con el polímero y de la variación de los parámetros de interacción polímero-disolvente con la temperatura.

El polímero en el que se centra este trabajo es el polimetacrilato de metilo (PMMA). Son conocidos un número importante de mezclas cosolventes para este polímero estando todas ellas constituidas bien por la combinación de un cloroalcano con un alcohol<sup>17,18,19</sup>, bien por AcN + (cloroalcanos, cetonas, ésteres o alcoholes)<sup>20</sup>, bien por formamida + etanol.<sup>20</sup>

Algunos de estos sistemas cosolventes han sido estudiados por difusión de luz y viscosidad, así Deb y Palit<sup>7</sup> determinan las viscosidades intrínsecas en función de la composición de los sistemas PMMA/tetracloruro ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ) + alcoholes, de ellos el sistema PMMA/ $\text{Cl}_4\text{C}$  + MeOH<sup>10</sup> ha sido estudiado por difusión de luz determinándose la adsorción preferencial.

Wolff y Blawn<sup>17</sup> encuentran a través del estudio de la superficie binodal del sistema PMMA/clorobutano ( $\text{ClBu}$ ) + sec-butanol ( $s\text{-BuOH}$ ) que dicho sistema se comporta como cosolvente. Recientemente, a partir de medidas de difusión de luz y viscosidad se ha establecido el comportamiento de los sistemas cosolventes PMMA/acetónitrilo (AcN) +  $\text{ClBu}$ <sup>8,21</sup>, PMMA/AcN + acetato amílico (AcAm)<sup>12</sup>, y PMMA/ $\text{ClBu}$  +  $\text{Cl}_4\text{C}$ <sup>11</sup>.

Se observa a través de la relación de mezclas cosolventes

dada, que líquidos de estructura ordenada como son el AcN o los alcoholes forman parte de las mezclas cosolventes del PMMA<sup>20</sup>. Por otro lado es conocido que el PMMA es un polímero polar capaz de formar estructuras ordenadas en disolventes de baja calidad termodinámica que son destruidas por la acción de un segundo líquido que actuaría como cosolvente. Ello ha motivado - que el mecanismo cosolvente en el caso del PMMA haya sido relacionado con la rotura del orden y asociación en disolución, - aparte de con las interacciones desfavorables entre los líquidos que constituyen la mezcla<sup>20</sup>.

De entre todas las mezclas cosolventes conocidas para el PMMA hemos elegido tres: AcN + n-butanol (BuOH), AcN + n-propanol (PrOH) y AcN + metanol (MeOH), todas ellas son mezclas cosolventes asimétricas<sup>20</sup>, o lo que es lo mismo, mezclas en las que ambos componentes poseen valores del parámetro de solubilidad superiores al polímero.

El sistema PMMA/AcN + BuOH ha sido ya estudiado por medidas de temperatura de separación de fases que confirman que la mezcla AcN + BuOH es una efectiva cosolvente para el PMMA<sup>16,22</sup>.

Cabe pensar que el efecto cosolvente en dichas mezclas será debido, en parte, a rotura de orden y asociación, ya que, - tanto el AcN como los alcoholes son malos disolventes del PMMA debido a su estructura no al azar, que presentan como líquidos puros. Sin embargo, en el seno de sus mezclas dicha estructura será total o parcialmente destruida y de ahí las moléculas libres podrán solvatar individualmente las cadenas de polímero - produciéndose un aumento de la solubilidad del polímero y la - expansión de los ovillos de PMMA por adsorción de la mezcla de líquidos.

Con objeto de poder comprobar lo referido anteriormente - se determinará la viscosidad intrínseca de diferentes muestras de PMMA lineal en la mezcla AcN + BuOH lo que nos permitirá - realizar un estudio de la variación de las dimensiones del polímero en función de la composición. Dicha información se com-

plementará con la determinación de la solvatación total y la adsorción preferencial en el mencionado sistema.

Igualmente se realizará un estudio por difusión de luz en los sistemas PMMA/AcN + PrOH y PMMA/AcN + MeOH que nos proporcionará la solvatación total y la adsorción preferencial en ambos.

La comparación de las magnitudes determinadas para los tres sistemas nos permitirá conocer en que medida la rotura de orden y asociación en el seno de las tres mezclas de líquidos estudiadas, influye en las propiedades configuracionales y termodinámicas del PMMA en disolución diluida.

Por otro lado, cuando una red de polímero se pone en contacto con una mezcla de disolventes es capaz de adsorber una cantidad de dicha mezcla de tal forma que tiene lugar el fenómeno de hinchamiento. El equilibrio de hinchamiento de una red de polímero en una mezcla de disolventes puede contemplarse de una manera similar al equilibrio osmótico en el que la superficie de la red actúa como una membrana semipermeable y la presión osmótica es reemplazada por la fuerza elástica que tiende a contraer la red.

Dado que existen pocos trabajos<sup>23-26</sup> en la bibliografía sobre el comportamiento de una red de polímero hinchada en una mezcla de disolventes y todos ellos se refieren a mezclas de líquidos formadas por dos buenos disolventes o un disolvente y un precipitante del polímero, ha parecido interesante realizar un estudio sobre el equilibrio termodinámico de una red de PMMA hinchada en la mezcla cosolvente AcN + BuOH que nos permitirá conocer la manifestación del fenómeno cosolvente en relación con una red de polímero.

Para ello se realizarán medidas de hinchamiento y de adsorción preferencial a dos temperaturas que podrán ser comparadas con las correspondientes, obtenidas para el sistema PMMA líneal/AcN + BuOH. Así mismo, a través de la variación con la tempera-

tura podremos comprobar en que medida la rotura de la asociación en el seno de la mezcla AcN + BuOH, debida a la elevación de la temperatura, modifica el efecto cosolvente de dicha mezcla.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1325, - (1972).
- 2.- P.C.Deb, J.Prasad, S.R.Chattergee; *Makromol.Chem.*, 178, 1455, (1977).
- 3.- J.M.G.Cowie, I.J.McEwen; *Macromolecules*, 7, 291, (1974).
- 4.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1183, - (1972).
- 5.- A.Dondos, D.Patterson; *J.Polym.Sci., A-2*, 7, 209, (1969).
- 6.- J.Scornaux, R.van Leemput; *Makromol.Chem.*, 177, 2721, (1976).
- 7.- P.C.Deb, J.R.Palit; *Makromol.Chem.*, 128, 123, (1969).
- 8.- A.Horta, I.Fernández-Pierola; *Macromolecules*, 14, 1519 (1981).
- 9.- H.Maillols, L.Bardet, S.Groumb; *Eur.Polym.J.*, 14, 1015 (1978).
- 10.- I.Katime, J.Tamarit, J.M.Teijon; *An.Quím.*, 75, 7, (1979).
- 11.- I.Katime, J.R.Ochoa, L.C.Cesteros, J.Peñafiel; *Polymer Bullentin*, 6, 429, (1982).
- 12.- M.G.Prolongo; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid (1982).
- 13.- A.Živný, J.Pouchlý; *J.Polym.Sci., A2*, 10, 1467, (1972).

- 14.- J.Pouchlý, A.Živný; *J.Polym.Sci.,A2*, 10, 1481 (1972).
- 15.- A.Zivný, J.Pouchlý, K.Šolc; *Coll.Czech.Chem.Commun.*, 32, 2753 (1967).
- 16.- A.Horta, I.Fernández-Pierola; *Polymer*, 22, 783 (1981).
- 17.- B.A.Wolf, G.Blaum; *J.Polym.Sci.Phys.Ed.*, 13, 1115, - (1975).
- 18.- P.C.Deb, S.R.Palit; *Makromol.Chem.*, 166, 227 (1973).
- 19.- I.Katime, C.Strazielle; *Makromol.Chem.*, 178, 2295, - (1977).
- 20.- I.Fernández-Pierola, A.Horta; *Makromol.Chem.*, 182, - 1705, (1981).
- 21.- M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, I.Hernández-Fuentes, A. Horta; *Macromolecules*, 14, 1526, (1981).
- 22.- I.Fernández-Pierola; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1981).
- 23.- M.Nagy, E.Wolfram, A.G.Yorfi, S.Zemerey; *J.Polym.Sci., Part C*, 39, 169 (1972).
- 24.- M.Hert, C.Strazielle; *Die Makromol. Chem.*, 176, 1849, (1975).
- 25.- Z.Masa, J.Pouchlý, J.Pribilova, J.Biros; *J.Polym.Sci., Symposium* 53, 271, (1975).
- 26.- J.SanRoman, E.L.Madruga, J.Fontan; *Rev.Plást.Mod.*, 233, 674, (1975).

7 bis

## CAPITULO 2.- MATERIALES Y METODOS

## 2.- MATERIALES Y METODOS

### 2.1.- Materiales

#### 2.1.1.- Polímero de cadena lineal

El polímero sobre el que se ha realizado este trabajo es el polimetacrilato de metilo, PMMA. Todas las muestras de PMMA de cadena lineal utilizadas han sido suministradas por el Dr.T.G.Croucher de Polymer Laboratories L.T.D. (Shrewsbury, England). Fueron sintetizadas por vía aniónica según el método de Lohr y Schulz<sup>1</sup> en tetrahidrofurano a  $-78^{\circ}\text{C}$ , siendo el iniciador cumilcesio. La información aportada por el suministrador sobre las mismas se recoge en la Tabla 2.1.

Todas ellas son esencialmente heterotácticas como ha sido comprobado por RMN de protón<sup>2</sup>. La proporción media de triadas mm, mr y rr encontradas es del 6%, 51% y 43%, respectivamente.

Tabla 2.1.- Datos de las muestras de PMMA aportados por el suministrador.

Muestra	$r=M_w/M_n$
A	1,1
B	1,17
C	1,1
D	1,1
E	1,1
F	1,15

#### 2.1.2.- Líquidos orgánicos

La relación de líquidos orgánicos utilizados aparece



en la Tabla 2.2 junto con su procedencia y grado de pureza.

Todos ellos a excepción de los alcoholes han sido destilados previamente a su utilización en una columna de relleno con anillos Fenske y posteriormente se ha determinado su pureza por cromatografía.

El grado de pureza de los alcoholes fue determinado por cromatografía antes de someterlos a ningún tipo de purificación, encontrando que era adecuado para el empleo directo de los mismos.

Tabla 2.2.- Procedencia y grado de pureza de los líquidos orgánicos.

Sustancia	Procedencia	Pureza(%)
Tolueno	Riedel de Haën p.a.	99
Acetonitrilo	Carlo Erba RPE-ACS	99,8
n-Clorobutano	" RPE	99
Acetato de n-amilo	" RPE	99
Cloroformo	" RPE	99
n-Butanol	" RPE	99,7
n-Propanol	" RPE	99,6
Metanol	" RPE	99,8
Benceno	Merck p.a.	99,7
Acetato de etilo	Riedel de Haën p.a.	99

#### 2.1.3.- Monómeros e iniciador

Los monómeros utilizados en la obtención del PMMA reticulado han sido el metacrilato de metilo (MMA) y el metacrilato de alilo (AMA) de la casa Fluka y grado de pureza purum. stab. Ambos fueron sometidos, previamente a su utilización, a una destilación a vacío para su purificación. Mediante ella se consigue la separación de los respectivos estabilizadores de -

los monómeros, que por ser sólidos poseen una presión de vapor mucho más baja que los monómeros, lo que hace de la destilación un método apropiado para conseguir su separación.

El iniciador, peróxido de benzoilo, de la casa Doënder, recristalizado, se ha utilizado sin tratamiento previo.

## 2.2.- Viscosimetría

### 2.2.1.- Definiciones y extrapolaciones utilizadas

La formación de una disolución de polímero lleva consigo la mezcla de dos componentes de muy diferente tamaño, el polímero por una parte, y el líquido de bajo peso molecular - que actúa como disolvente por otra. Es precisamente esta diferencia de tamaño la que hace que sea posible obtener información sobre una macromolécula aislada a partir de la medida de la viscosidad de sus disoluciones, dado que adiciones de cantidades muy pequeñas de polímero (disoluciones diluidas del orden del 1%) a un líquido perturban el flujo de dicho líquido, provocando aumentos muy grandes de su viscosidad respecto a la del líquido puro. Es posible determinar este aumento de la viscosidad en función de la concentración de polímero y por extrapolación a concentración nula medir la perturbación provocada en el líquido por una macromolécula aislada, dado que a bajas concentraciones podemos ignorar en principio las interacciones hidrodinámicas entre las diferentes partículas de soluto.

A continuación definimos las magnitudes que se determinan a partir de una medida de viscosidad y que expresan cuantitativamente lo anteriormente dicho.

$$\text{Viscosidad relativa: } \eta_r = \eta/\eta_0 \quad (2.1)$$

$$\text{Viscosidad específica: } \eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1 \quad (2.2)$$

$$\text{Viscosidad reducida: } \eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (2.3)$$

$$\text{Viscosidad inherente: } \eta_{in} = (\ln \eta_r)/c \quad (2.4)$$

$$\text{Viscosidad intrínseca: } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/c \quad (2.5)$$

donde  $\eta$  y  $\eta_0$  son las viscosidades dinámicas de la disolución y el disolvente respectivamente, y  $c$  es la concentración de polímero.

La extrapolación de los datos de viscosidad a concentración nula que nos proporciona  $[\eta]$  se hace a través de diversas expresiones propuestas a este fin. Nosotros aquí hemos utilizado tres que son además las más usuales:

$$\text{Huggins}^3 \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (2.6)$$

$$\text{Kraemer}^4 \quad \ln \eta_r/c = [\eta] - K_K [\eta]^2 c \quad (2.7)$$

$$\text{Schulz-Blaschke}^5 \quad \eta_{sp}/c = [\eta] + K_S [\eta] \eta_{sp} \quad (2.8)$$

donde  $K_H$ ,  $K_K$  y  $K_S$  son las constantes de Huggins, Kraemer y Schulz-Blaschke, respectivamente.

En nuestro caso se observa en los valores de  $[\eta]$  obtenidos con los tres métodos de extrapolación, que las ecuaciones (2.7) y (2.8) suministran resultados cuyas diferencias son a lo sumo del 0,5% y que los valores de  $[\eta]$  proporcionados por (2.6) son menores que los proporcionados por (2.7) y (2.8), siendo la diferencia como máximo del 2%, que se encuentra dentro del error experimental. Así mismo,  $K_H$  resulta ser siempre más alta que  $K_S$ , encontrándose diferencias de hasta el 35%. En la Tabla 2.3 se da un ejemplo de la aplicación de las tres extrapolaciones para la muestra B en AcN a 25°C.

Ibrahim y Elias<sup>6</sup> han encontrado que las expresiones (2.6) y (2.7) no son matemáticamente equivalentes en el rango de  $1,2 < \eta_r < 2,0$  en el que se efectúan habitualmente las medidas. Ibrahim, por otro lado<sup>7</sup>, encuentra que si bien la expresión (2.8) fue obtenida por Schulz y Blaschke de forma empírica<sup>5</sup>, es posible deducirla directamente de la expresión (2.9)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - K[\eta]c} \quad (2.9)$$

de Huggins<sup>3</sup>. Sin embargo, (2.6) sólo puede ser obtenida a partir de (2.9) si se desprecian términos en los que aparece  $c$  - elevado a potencias superiores a 1, esto provoca las diferencias encontradas en los valores de  $[\eta]$  y  $K$  deducidos de (2.6) y (2.8). Por esto es aconsejable el uso de la ecuación (2.8), que será la utilizada en el presente trabajo para la determinación de  $[\eta]$  y  $K_S$ .

Tabla 2.3.- Resultados obtenidos de las extrapolaciones de Huggins, Kraemer y Schulz-Blaschke para la muestra B en AcN a 25°C.

Extrapolación	$[\eta] \cdot 10^{-2}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$K$
Huggins	0,137	1,67
Kraemer	0,139	0,89
Schulz-Blaschke	0,140	1,21

Como hemos indicado la técnica de viscosidad nos da acceso al conocimiento de la magnitud viscosidad intrínseca - que ha sido relacionada a través de numerosas teorías con la conformación molecular del polímero en disolución<sup>8</sup>; dicha conformación molecular dependerá de las interacciones entre el polímero y el disolvente y será analizada a partir del examen de las dimensiones del polímero y demás parámetros característicos de dicha interacción determinados a partir de medidas de viscosidad.

### 2.2.2.- Viscosímetro y calibrado

El aparato utilizado en todas las medidas de viscosidad ha sido un viscosímetro Ubbelohde modificado con un radio de capilar de 0,45 mm. El viscosímetro fue construido de manera que tanto el volumen del bulbo que contiene el líquido que fluye como la longitud del capilar fueran los adecuados para el sistema que se iba a medir.

A 25°C el n-butanol (BuOH) presenta una viscosidad muy alta ( $\eta = 2,556 \cdot 10^{-2}$  p) y por el contrario el acetonitrilo (AcN) relativamente baja ( $\eta = 0,345 \cdot 10^{-2}$  p); sin embargo, sus densidades son similares, esto hace que exista una diferencia muy grande en los tiempos de flujo de ambos disolventes, lo que provoca, al medir mezclas de ambos, que la evaporación selectiva que existe a lo largo de una medida pueda influir sobre el tiempo de flujo de una determinada mezcla, por esto el viscosímetro se construyó con un capilar más corto que lo habitual (~8 cm) y un volumen de bulbo lo suficientemente pequeño como para que a lo largo de las tres horas que suele durar una medida de viscosidad de una disolución de polímero, el tiempo de caída de la mezcla de líquidos se mantuviera constante.

La expresión que nos proporciona la viscosidad de un líquido,  $\eta$ , de tiempo de flujo  $t$ , y densidad  $D$ , en un viscosímetro capilar es<sup>9</sup>:

$$\eta = A D t - \frac{B D}{t} \quad (2.10)$$

donde A y B son las constantes de calibrado del viscosímetro que se determinan midiendo el tiempo de flujo de líquidos cuya viscosidad y densidad se conozca con exactitud.

Los líquidos utilizados en el calibrado, efectuado a 25°C, se recogen en la Tabla 2.4 junto con sus densidades y viscosidades a 25°C tomadas de la bibliografía<sup>10-13</sup>. La precisión en la determinación de tiempo ha sido de 0,1 s, y la tem-

peratura se controló con una precisión de  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ .

La representación de  $\eta t/D$  vs.  $t^2$  para los líquidos - de calibrado, Tabla 2.4, da según la expresión (2.10) una línea recta de cuya ordenada en el origen se obtiene el valor de B y de la pendiente el de A, que en nuestro caso ha sido:

$$\begin{aligned} A &= 7,41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-2} \\ B &= 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Con los valores de dichas constantes y la ecuación - (2.10) se ha calculado  $\eta$  para los líquidos empleados en el calibrado obteniendo una diferencia respecto a los valores bibliográficos como máximo del 0,8%, lo que nos confirma la bondad del calibrado.

Tabla 2.4.- Viscosidad y densidad bibliográficas a  $25^\circ\text{C}$  de los líquidos utilizados en el calibrado

Sustancia	$D/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\eta \cdot 10^2/p$
Acetonitrilo	0,77667	0,345
n-Clorobutano	0,88086	0,427
Tolueno	0,86231	0,5516
Benceno	0,8737	0,6028
Cloroformo	1,4798	0,542
Acetato de n-amilo	0,87208	0,8526

### 2.2.3.- Preparación de las medidas y realización

Las mezclas de líquidos se prepararon siempre por pesada en una balanza que permitía obtener una precisión de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ . El tiempo de flujo,  $t_0$ , se determinó, a  $25^\circ\text{C}$ , en función de la fracción molar de la mezcla, siendo ajustados dichos datos a un polinomio que ha permitido reproducir  $t_0$ , en -

todos los casos, dentro del error experimental y calcular el valor de  $t_0$  para mezclas de composiciones intermedias a las medidas directamente.

Las medidas de viscosidad con polímero se efectuaron tanto en el caso de que el disolvente fuera un líquido puro o una mezcla según el siguiente esquema:

1º.- Se prepara una disolución madre de polímero, cuya concentración, nunca superior al 1,2%, se obtiene exactamente por pesada, en un matraz aforado de 10 cm<sup>3</sup> previamente calibrado, con objeto de conocer exactamente su volumen y así poder determinar la densidad de la disolución madre.

2º.- Dicha disolución se filtra a través de una placa de vidrio sinterizado del nº 3 de la casa POBEL incorporada a un embudo cerrado para evitar la posible evaporación en el transcurso del proceso de filtrado.

3º.- Se introduce un volumen conocido de la disolución en el viscosímetro, previamente sumergido en un baño termostático que mantiene la temperatura a 25°C durante toda la medida, y se determina su tiempo de flujo,  $t$ .

4º.- Se preparan las diluciones sucesivas por adición de volúmenes conocidos de líquido puro o mezcla de líquidos determinándose  $t$  para cada una de ellas. El cálculo de la densidad para cada dilución se hace suponiendo que no existe volumen de exceso, a partir de las densidades del líquido que actúa como disolvente y de la disolución madre; el error cometido es mínimo dado que las disoluciones son muy diluidas.

Las correcciones de densidad y de energía cinética siempre han sido inferiores al 1% y 3%, respectivamente.

### 2.3.- Refractometría

Las medidas de refractometría se han llevado a cabo en un refractómetro diferencial Brice-Phoenix 2000V, que lleva como fuente de iluminación una lámpara de mercurio con un sistema -

de filtros que permite seleccionar las longitudes de onda,  $\lambda$ , de 546,1 nm y de 435,8 nm, si bien en nuestro caso sólo fue utilizada la de 546,1 nm, dado que las medidas de difusión de luz se realizaron a esta longitud de onda.

El refractómetro posee una célula de cuarzo en forma de paralelepípedo, dividida por un plano diagonal en dos compartimentos que se encuentran sellados por sendas tapas de teflón que evitan la evaporación a lo largo de la medida. La célula va rodeada de aire termostatzado por una camisa metálica cilíndrica por la que recircula agua que proviene de un termocirculador de la casa Lauda, modelo Thermo-Start C3, que permite el control de la temperatura con una precisión de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

### 2.3.1.- Calibrado

Las diferencias de índice de refracción entre las sustancias introducidas en los dos compartimentos se obtienen en unidades arbitrarias del refractómetro,  $\Delta d$ , correspondientes a la medida del desplazamiento de la imagen, por lo que es necesario realizar un calibrado que permita la conversión de  $\Delta d$  en unidades de índice de refracción,  $\Delta n$ . Para dicho calibrado se han utilizado disoluciones de ClK anhidro de la casa Riedel de Haën p.a. en agua destilada; antes de su empleo el ClK fue secado a vacío durante dos días a  $90^\circ\text{C}$ . Los datos de  $\Delta n$  para las disoluciones acuosas de ClK en función de  $c$  se han tomado de la bibliografía<sup>14</sup>. Dado que el calibrado varía en función del tiempo se ha llevado a cabo dos veces que han coincidido con la posterior realización de dos series diferentes de medidas, obteniéndose que cada unidad en la escala del refractómetro equivale a  $9,42 \cdot 10^{-4}$  y  $9,49 \cdot 10^{-4}$  unidades de índice de refracción, a 546,1 nm y  $25^\circ\text{C}$ . El límite superior de diferencias de índice de refracción que se puede llegar a determinar en el aparato es de 0,01 y la sensibilidad es de  $3 \cdot 10^{-6}$  unidades de índice de refracción.



### 2.3.2.- Preparación de las medidas y realización

Se han llevado a cabo dos tipos diferentes de medidas:

a) Determinación de la variación del índice de refracción de una mezcla de líquidos en función de la fracción - en volumen de la mezcla,  $dn/d\phi$ , en todo el intervalo de composiciones de mezcla.

En este caso todas las mezclas de líquidos fueron preparadas por pesada en una balanza que permite una precisión de  $5 \cdot 10^{-5}$  g.

Dado el límite superior de diferencias de índice de refracción que se puede determinar en el refractómetro, para cubrir todo el rango de composiciones de mezcla fue necesario dividir éste en intervalos que variaban de un sistema de líquidos a otro en virtud de la diferencia entre los índices de refracción de los componentes puros. Dentro de un intervalo se han utilizado como referencia una de las composiciones de mezcla, que se ha introducido en uno de los compartimentos de la célula, mientras que las restantes mezclas se han introducido sucesivamente en el otro, determinándose así  $\Delta n$  para cada una de ellas. La representación de  $\Delta n$  en función de  $\phi$  ha proporcionado el  $dn/d\phi$ . La representación de  $dn/d\phi$  en función de la composición media del intervalo escogido en cada caso,  $\phi_i$ , pone de manifiesto la dependencia entre  $dn/d\phi$  y  $\phi$ .

b) Determinación de la variación del índice de refracción de una disolución de polímero en función de la concentración,  $c$ ,  $dn/dc$ .

Dado que estas medidas se utilizan junto con las de difusión de luz es recomendable emplear las mismas disoluciones en ambas técnicas. La preparación de las mismas se describe en el apartado 2.4; no obstante, para refractometría no es necesario clarificar las disoluciones como en difusión de luz.

Las medidas se han realizado introduciendo en un compartimento de la célula el líquido o la mezcla de líquidos que actúa como disolvente y en el otro las diferentes disoluciones, determinando  $\Delta n$  para cada disolución. La representación de  $\Delta n$  frente a  $c$  da una línea recta de cuya pendiente se obtiene  $dn/dc$ .

Tanto en la serie de medidas a) como b) es necesario dejar termostatar la célula del refractómetro aproximadamente 4 minutos antes de cada determinación, es muy importante que los dos compartimentos de la célula se encuentren a la misma temperatura.

La determinación de  $\Delta n$  en b) se hace de la disolución más diluida a la más concentrada, lavando siempre el compartimento de la célula dos o tres veces con la siguiente disolución a medir, antes de proceder a la medida.

#### 2.4.- Difusión de luz

La difusión de luz por líquidos o disoluciones está originada por las fluctuaciones locales de densidad y concentración en la disolución debido al efecto de la agitación térmica.

Cuando se trata de una disolución macromolecular, la intensidad de la luz difundida será mayor por las fluctuaciones suplementarias procedentes de los cambios de forma de la macromolécula igualmente ocasionados a consecuencia de la agitación térmica. El estudio de la luz difundida por disoluciones macromoleculares permitirá obtener por una parte el peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , que da idea del tamaño de la partícula difusora y por otra el segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , relacionado con las interacciones polímero-disolventes existentes en la disolución.

En el caso de un polímero disuelto en mezcla de líquidos se obtienen valores aparentes tanto del peso molecular,  $M_w^*$ , como del segundo coeficiente del virial,  $A_2^*$ , que no coinciden

con los determinados para el mismo polímero disuelto en un disolvente único; dichas diferencias están relacionadas con el fenómeno de la adsorción preferencial de uno de los dos líquidos por el polímero y dan idea de la diferente afinidad existente entre el polímero y cada componente de la mezcla binaria.

#### 2.4.1.- Equipo de medida

Para las medidas de difusión de luz se ha empleado un fotogoniodifusómetro SOFICA 42000, que lleva incorporada una fuente de iluminación que consiste en una lámpara de vapor de mercurio de la marca PHILIPS modelo SP 500W; la lámpara va instalada en una pequeña cámara por la que circula agua a presión que actúa como sistema de refrigeración. Del espectro del mercurio se selecciona mediante un filtro la luz correspondiente a 546,1 nm que puede ser polarizada mediante un prisma Glan Thompson en sus componentes vertical, VE, y horizontal, HO. La luz incide sobre la muestra colocada en una célula cilíndrica de vidrio ópticamente perfecto; dicha célula se encuentra sumergida en una cubeta que contiene un líquido termostatzado. Con objeto de eliminar todas las reflexiones y refracciones de la luz al atravesar las diferentes interfases el líquido termostatzador debe poseer un índice de refracción próximo al del vidrio del que están construidas las células, nosotros hemos utilizado benceno.

Las medidas pueden llevarse a cabo a diferentes ángulos de observación comprendidos entre 30 y 150° por rotación, alrededor del eje de la célula, del bloque que contiene los prismas de reflexión y el fotomultiplicador.

Para la termostatzación del benceno de la cubeta se ha utilizado un termocirculador de la casa LAUDA modelo Thermo-Boy C3 que permite trabajar a las temperaturas fijas de 25, 37 y 50°C, además de admitir la variación continua de temperatura con una precisión de  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ . Las células de que se disponía,

suministradas por la casa SOFICA, no poseen cierre hermético, sin embargo, fue comprobado<sup>2</sup> que no existe contaminación debida al benceno de la cubeta a lo largo de una medida, al menos en un grado que afecte al valor de la intensidad de la luz difundida por encima del error experimental.

La señal eléctrica producida por el fotomultiplicador se ha medido con un polímetro digital FLUKE 8040 A, que permite apreciar hasta  $10^{-2}$  mV en un rango de 100 mV.

#### 2.4.2.- Preparación de las medidas

Para clarificar los disolventes o las disoluciones de polímero se ha utilizado un equipo MILLIPORE con filtros de membrana de TEFLON de 0,2  $\mu$ m de diámetro de poro. Dichos filtros son inertes a todas las sustancias orgánicas empleadas. Cuando se ha pretendido filtrar AcN o disoluciones de polímero en AcN ha sido necesario acondicionar el filtro, ya que dada la alta polaridad del AcN no se llegaba a mojar. Para acondicionarle se ha humedecido con unas gotas de metanol que lo hacían hidrófilo y que han sido eliminadas fácilmente pasando a través de él una porción de líquido a clarificar que ha sido desechada.

Las mezclas de líquidos se han preparado en volumen con buretas dosificadoras que permiten una precisión de  $\pm 0,05$  cm<sup>3</sup>.

Para preparar las diferentes disoluciones de polímero en un disolvente único se ha pesado la cantidad adecuada de polímero (concentración de las disoluciones <0,6%) y se ha dejado en contacto con un cierto volumen de disolvente durante una noche a 40°C para conseguir la total disolución, evitando la posible presencia de agregados. Transcurrido este periodo se ha adicionado el resto del disolvente y por pesada se ha determinado la concentración. La disolución así preparada corresponde a la más concentrada a medir y las restantes diluciones se preparan a partir de ésta combinando las proporciones ade-

cuadas de disolución inicial y disolvente puro.

El método operativo seguido para preparar las disoluciones de polímero en las mezclas de disolventes es equivalente, salvo que se trata de reducir al máximo el tiempo que se estima transcurre hasta la disolución total del polímero, con objeto de evitar variación de la composición de la mezcla de líquidos a consecuencia de la evaporación preferente de uno de los dos componentes.

Una vez preparadas todas las diluciones se ha procedido al filtrado de las mismas comenzando por el disolvente y siguiendo con las disoluciones, de la más diluida a la más concentrada. El filtrado se ha recogido directamente en la célula de medida. Para todas las diluciones de una misma medida se ha utilizado un único filtro, que se ha lavado con una porción suficiente ( $\sim 10 \text{ cm}^3$ ) de la propia disolución a filtrar. Posteriormente se han introducido las células en el fotogoniodifusómetro y se ha leído la intensidad de la luz difundida por cada una de ellas, al cabo de unos 4 minutos, tiempo estimado para la termostatización.

#### 2.4.3.- Determinación de la relación Rayleigh y obtención de $M_w$ y $A_2$

Para la obtención de la relación Rayleigh,  $R_\theta$ , a partir de medidas de la intensidad de la luz difundida es necesario hacer un calibrado del aparato con una sustancia cuya relación Rayleigh sea perfectamente conocida, en nuestro caso hemos utilizado benceno, tomando el valor bibliográfico de su relación Rayleigh<sup>15</sup>,  $R_{Bz,90^\circ} = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $546,1 \text{ nm}$ . La expresión de la relación Rayleigh en función de las intensidades de la luz difundida es:

$$R_\theta = I_\theta \frac{R_{Bz,90^\circ}}{I_{Bz,90^\circ}} \frac{n^2}{n_{Bz}^2} \sin\theta \quad (2.12)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de observación,  $I_\theta$  es la intensidad de la luz difundida a un ángulo de observación  $\theta$ ,  $I_{Bz,90^\circ}$  es la intensidad de la luz difundida por el benceno a un ángulo de observación de  $90^\circ$  y  $n$  y  $n_{Bz}$  los índices de refracción de la disolución y del benceno, respectivamente.

En la expresión (2.12),  $I_\theta$  se encuentra sometida a la corrección de volumen difusor ( $\sin\theta$ ) y a la corrección de índices de refracción ( $n^2/n_{Bz}^2$ ).

Cuando se miden disoluciones de polímero la magnitud que se determina es el incremento de la relación Rayleigh de la disolución respecto al disolvente puro.

$$\Delta R_\theta = R_\theta(\text{disolución}) - R_\theta(\text{disolvente}) \quad (2.13)$$

que puede ser relacionada con el segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , y con el peso molecular promedio en peso del polímero<sup>16</sup>,  $M_w$ . Cuando el tamaño de la partícula difusora es pequeño no existen apreciables interferencias que disminuyan la intensidad de la luz difundida por lo que el factor de forma se puede considerar próximo a la unidad, pudiéndose escribir

$$\frac{Kc}{\Delta R_{90^\circ}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (2.14)$$

$$\text{donde } K = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda_o^4} n_1^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.15)$$

siendo  $N_A$  el número de Avogadro,  $\lambda_o$  la longitud de onda de la luz incidente en el vacío y  $n_1$  el índice de refracción del disolvente.

Haciendo uso de las ecuaciones (2.12) y (2.13) se puede escribir

$$\frac{Kc}{\Delta I_{90^\circ}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (2.16)$$

donde  $K' = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda_o^4} n_{Bz}^2 \frac{I_{Bz,90^\circ}}{R_{Bz,90^\circ}} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 = (0,510 \pm 0,003) I_{Bz,90^\circ} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$   
 con  $n_{Bz} = 1,5020$  y  $\lambda_o = 546,1 \text{ nm}$ ,

siendo  $\Delta I_{90^\circ} = I(\text{disolución } 90^\circ) - I(\text{disolvente } 90^\circ)$ .

De la expresión (2.16) se desprende que para la determinación de  $A_2$  y  $M_w$  para una muestra de polímero, en el caso de que el factor de forma sea próximo a la unidad, sólo es necesario: a) determinar la intensidad de luz difundida a  $90^\circ$  por el disolvente y la disolución a distintas concentraciones y por el benceno, y b) obtener el  $dn/dc$ .

Con objeto de comprobar si cuando se emplearan las muestras A, B, C, D y E de PMMA se podía aproximar el factor de forma a la unidad, se determinó la intensidad de la luz difundida para diversas disoluciones de la muestra C en acetato de etilo (AcEt), en función del ángulo de observación, a  $25^\circ\text{C}$ . Como se puede ver en la Figura 2.1 no se observa variación en la función

$$\frac{Kc(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_\theta}$$

con el ángulo de observación. En la Figura 2.2 se representa  $K_c/\Delta R_{90^\circ}$  y  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$ , los valores obtenidos de  $M_w$  y  $A_2$  en ambos casos coinciden dentro del error experimental. Por lo tanto todas las medidas de difusión de luz de las muestras A, B, C, D y E se han realizado determinando la intensidad de la luz difundida sólo a los ángulos de observación de  $90^\circ, 45^\circ$  y  $135^\circ$ . A  $45^\circ$  y  $135^\circ$  para calcular la disimetría,  $Z = \Delta I_{135^\circ}/\Delta I_{45^\circ}$ , comprobándose que ésta era muy próxima a la unidad (en todos los casos  $Z < 1,05$ ).

En el caso de la muestra F se ha encontrado para las diferentes disoluciones en AcEt variación de

$$\frac{Kc(1+\cos^2\theta)}{\Delta R_\theta}$$

24

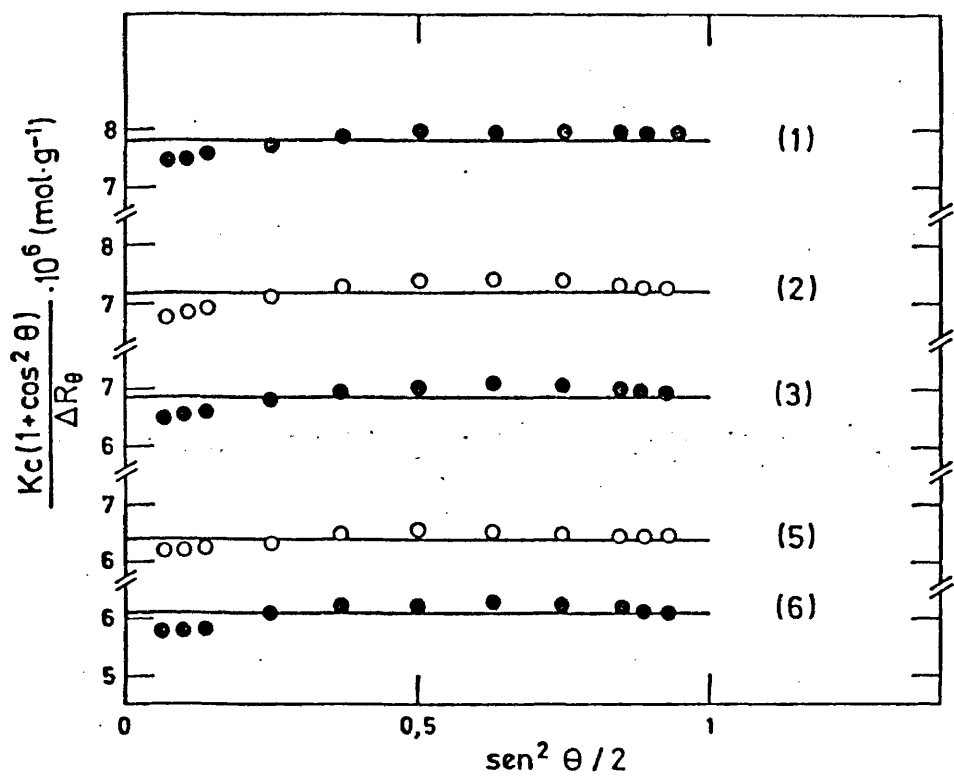


Figura 2.1.- Medida de difusión de luz de la muestra C de PMMA en acetato de etilo a 25°C, para cinco de las concentraciones medidas:  $5,08 \cdot 10^{-3}$  (1);  $3,63 \cdot 10^{-3}$  (2);  $2,90 \cdot 10^{-3}$  (3);  $1,45 \cdot 10^{-3}$  (5);  $0,73 \cdot 10^{-3}$  (6) en g.cm<sup>-3</sup>.



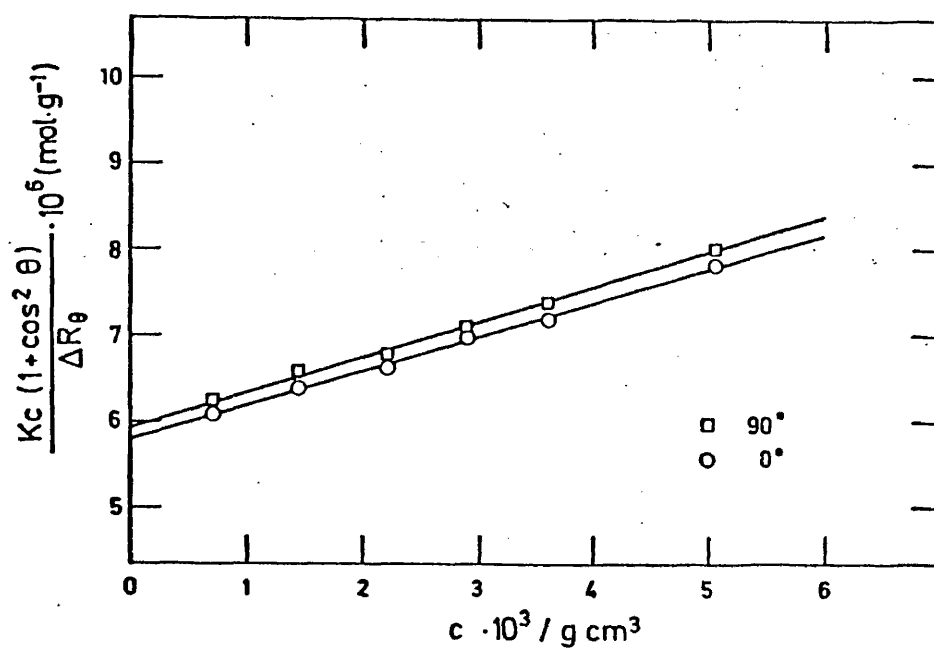


Figura 2.2.- Medida de difusión de luz de la muestra C de PMMA en acetato de etilo a 25°C, a 0° y 90° en función de la concentración, c. Para 90°  $M_w = 168.000$  y  $A_2 = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}$ . Para 0°,  $M_w = 171.000$  y  $A_2 = 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}$ .

con el ángulo de observación, por lo que fue necesario hacer - un diagrama de Zimm para obtener  $M_w$  y  $A_2$ . Con objeto de corregir la variación de la intensidad de la luz incidente con el - tiempo se ha intercalado antes y después de cada medida de intensidad de luz difundida, un cilindro de vidrio, que actúa como patrón de calibrado secundario, suministrado por el fabricante del aparato; la relación entre la luz difundida por él y por el benceno es 0,90.

## 2.5.- Preparación de las redes de PMMA

La obtención de las redes de PMMA sobre las que se ha realizado el presente estudio ha sido llevada a cabo por copolimerización radical de dos monómeros, el metacrilato de metilo - (MMA) y el metacrilato de alilo (AMA), que son monómeros bifuncional y tetrafuncional, respectivamente, utilizando como iniciador peróxido de benzoilo.

El aumento del porcentaje de monómero tetrafuncional(AMA) en la mezcla de alimentación provoca un crecimiento de la densidad de entrecruzamiento, como se ha podido comprobar por la disminución de la relación de hinchamiento en peso en función del porcentaje de AMA , encontrándose que para composiciones superiores al 40% de AMA en la mezcla de alimentación, la acción del disolvente conducía a la fragmentación de la red, no provocando, sin embargo, hinchamiento apreciable<sup>17</sup>.

A partir de las relaciones de reactividad de la copolimerización del metacrilato de metilo y del metacrilato de alilo<sup>18</sup>, se deduce que la reactividad de ambos monómeros es parecida<sup>17</sup> y se pueden obtener redes de PMMA a conversión total cuya fracción soluble estará constituida por PMMA como se ha detectado en el espectro de RMN de dicha fracción soluble<sup>17</sup>.

Se tiene evidencia de que para redes con más de un 50% de metacrilato de alilo no se obtiene fracción soluble apreciable y se observa una retención de disolvente por parte de la red<sup>17</sup>.

La fracción soluble obtenida aumenta a medida que disminuye el tanto por ciento de AMA presente en la mezcla de alimentación, llegando a ser de un 16% para redes con un 1% de AMA extraídas en cloroformo, y del 1,4% para redes con un 3% de AMA<sup>17</sup>.

Fijándonos por un lado en la relación de hinchamiento que como se sabe disminuye con la densidad de entrecruzamiento<sup>19</sup> y de aquí con el aumento del tanto por ciento de AMA<sup>17</sup>, y considerando por otro lado la dificultad, de la cual se tiene evidencia, para poder extraer este tipo de redes<sup>17</sup>, se decidió obtener redes del 3% de AMA, que nos permitían trabajar con relaciones de hinchamiento adecuadas para las determinaciones posteriores y que su fracción soluble, en caso de no poder ser extraída dada la retención de disolvente, incidiera mínimamente en las medidas.

#### 2.5.1.- Polimerización

Porcentajes adecuados de los monómeros, previamente purificados según se ha descrito en el apartado 2.1.3, se han introducido en la ampolla de polimerización junto con el iniciador, peróxido de benzoilo. En la Tabla 2.5 se recogen las concentraciones de monómero e iniciador utilizadas. La ampolla de polimerización conteniendo los monómeros y el iniciador se ha conectado a la línea de vacío y una vez desgasificada se ha cerrado a vacío, introduciéndola, posteriormente, en un baño termostático a 80°C hasta alcanzar un grado de conversión entre el 15 y el 20%. Llegado a este punto se ha procedido a la ruptura de la ampolla, depositando el prepolímero formado entre dos placas de vidrio de una superficie aproximada de 10 x 20 cm, separadas una distancia de 3 mm aproximadamente, tratando de evitar la formación de burbujas de aire en el interior de la masa de prepolímero, puesto que destruirían la homogeneidad de la red que se obtiene. Todo ello se mantuvo durante 24 horas a 80°C y a continuación a 100°C durante 48 horas para asegurar una polimerización total. Transcurrido este tiempo se

obtuvieron las planchas de la red.

Tabla 2.5.- Concentraciones de monómeros e iniciador empleadas en la polimerización del PMMA reticulado.

Sustancia	c/g.cm <sup>-3</sup>
Metacrilato de alilo	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Metacrilato de metilo	$9,3 \cdot 10^{-1}$
Peróxido de benzoilo	$6,5 \cdot 10^{-3}$

#### 2.5.2.- Extracción de la fracción soluble

Se procedió a hacer una prueba de extracción de la fracción soluble utilizando buenos disolventes del PMMA como son Bz y AcEt.

En acetato de etilo la extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente, mientras que en benceno se partió de una temperatura de unos 8°C aproximadamente hasta alcanzar la temperatura ambiente lentamente, pues las redes se fragmentaban en pequeños trozos al ser sometidas a la acción directa del benceno a temperatura ambiente.

A las disoluciones del polímero extraído de la red se les evaporó el disolvente y el peso del residuo sólido resultó ser en el caso más desfavorable un 1,5% del peso de la red seca. Las diferentes redes hinchadas en Bz y AcEt se colocaron a vacío a 80°C durante un período de un mes, al cabo del cual seguían presentando un exceso de peso respecto al peso inicial de la red seca, que nos indicaba la retención de disolvente en su interior.

Como es sabido la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , aumenta con el grado de entrecruzamiento<sup>20,21</sup>; este tipo -

de redes poseen por tanto una  $T_g$  superior a la del polímero lineal, PMMA<sup>17</sup>. Un valor elevado de la  $T_g$  trae como consecuencia que la red, una vez eliminado gran parte del disolvente que provocaba su hinchamiento, adquiera una estructura vítrea que retenga en su interior al disolvente sobrante que queda prácticamente "aprisionado", y de ahí que una vez sometida la red a la acción de un disolvente sea tan difícil recuperar su peso inicial, hecho que no ocurre en redes que presentan un valor más bajo de la  $T_g$ , que hace que se mantengan elásticas aún sin contener disolvente en su interior.

Ante la dificultad en poder eliminar el Bz o AcEt del interior de la red, hecho que podría repercutir en experiencias posteriores realizadas sobre la red extraída, y dado que la fracción soluble en el caso más desfavorable provoca una incertidumbre en el peso de la red seca, cuya repercusión sobre las medidas de hinchamiento no es notable, se decidió utilizar las redes de PMMA sin extraer.

#### 2.6.- Determinación del grado de hinchamiento del PMMA reticulado

Dichas medidas se han llevado a cabo sobre piezas de gel hinchado tanto en un disolvente único como en una mezcla de líquidos. En ambos casos el disolvente exterior se ha renovado con frecuencia con objeto de que la fracción soluble que pudiera estar presente no tuviera influencia sobre el punto en que se alcanza el equilibrio entre la red hinchada y el disolvente exterior; en el caso de una mezcla, además, para que la composición de la misma se mantuviera idéntica a la composición inicial, lo que ha sido comprobado por refractometría diferencial.

La cantidad de disolvente en el interior de la red se ha determinado por pesada, conociendo previamente el peso de la red seca. El gel hinchado se secaba entre dos servilletas de papel y rápidamente se introducía en el interior de un pesasus

tancias que era cuidadosamente tapado, procediéndose a la pesada de inmediato. A través de la pesada y con la densidad bien del disolvente, bien de la mezcla, y para la red utilizando el volumen específico del PMMA lineal<sup>10</sup>, suponiendo aditividad de volúmenes, se ha determinado la fracción en volumen de polímero en el gel,  $v_3$ , o bien el grado de hinchamiento en volumen  $q_3 = v_3^{-1}$ .

## 2.7.- Determinación de la adsorción preferencial del PMMA reticulado

Las medidas de adsorción preferencial se llevaron a cabo en recipientes cilíndricos de aproximadamente 6 cm<sup>3</sup> de volumen que poseían un doble cierre de teflón y esmeril con objeto de que no existiera evaporación de ninguno de los dos componentes de la mezcla que pudiera conducir a un error en la determinación de la adsorción preferencial.

Como hemos mencionado en el apartado 2.5.2, las redes de PMMA presentan el inconveniente de no poder ser extraídas; debido a esto, y con objeto de que la fracción soluble no interfiriera en la experiencia, nuestras redes de  $m$  gramos de red de polímero por unidad de volumen ( $3 \cdot 10^{-2} < m < 8 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-3}$ ) fueron hinchadas convenientemente en uno de los componentes de la mezcla que era renovado hasta que por refractometría diferencial se verificaba que no presentaba fracción soluble; se comprobó que sólo era necesario renovarlo una vez, lo cual confirma de nuevo el bajo contenido en fracción soluble de las redes utilizadas. Las redes así hinchadas fueron pesadas determinándose la cantidad de disolvente que contenían en su interior posteriormente.

Después se añadieron cantidades convenientes de ambos componentes de la mezcla hasta conseguir la composición deseada, y se mantuvieron a la temperatura elegida para la experiencia un periodo de tiempo suficiente para que se alcanzara el equi-

librio, que era conocido con anterioridad a través de las medidas de hinchamiento en la mezcla de líquidos, previamente realizadas.

La composición de la mezcla de líquidos en el equilibrio,  $\phi_1$ , se determinó por refractometría diferencial a 25°C, a partir de las medidas de  $dn/d\phi_1$  en función de  $\phi_1$  para la mezcla - AcN (1) + BuOH (2), que se citan en el apartado 3.1.1, ya que en esta mezcla se han realizado todas las medidas de PMMA reticulado y de acuerdo a la expresión

$$(\phi_{10} - \phi_1) = (n_{\phi_{10}} - n_{\phi_1}) \frac{dn}{d\phi_1} \quad (2.17)$$

donde  $n$  es el índice de refracción y  $\phi_1$  y  $\phi_{10}$  corresponden a la fracción en volumen de componente 1 de la mezcla en equilibrio con el gel y de la mezcla preparada inicialmente, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G.Löhr, G.V.Schulz; *Eur.Polym.J.*, 10, 121, (1974).
- 2.- I.Fernández Piérola; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid (1980).
- 3.- M.L.Huggins; *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 2716, (1942).
- 4.- E.O.Kraemer; *Ind.Eng.Chem.*, 30, 1200, (1938).
- 5.- G.V.Schulz, Y.Blaschke; *J.Prakt.Chem.*, 158, 130, (1941).
- 6.- F.W.Ibrahim, H.G.Elias; *Makromol.Chem.*, 76, 1, (1964).
- 7.- F.W.Ibrahim; *J.Polym.Sci., Part A*, 3, 469, (1965).
- 8.- H.Yamakawa; *"Modern Theory of Polymer Solutions"*, Harper and Row, New York (1971).
- 9.- G.Champetier, L.Monnerie; *"Introducción a la Química Macromolecular"*, Ed.Espasa-Calpe, (1973).
- 10.- J.Brandup, E.H.Immergut; *"Polymer Handbook"*, 2<sup>a</sup> Ed., Wiley Interscience, New York, (1975).
- 11.- J.Timmermans ; *"Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds"*, Elsevier, Amsterdam, (1965).
- 12.- J.A.Riddik, W.B.Bunger; *"Techniques of Chemistry.Vol.II Organic Solvents"*, Wiley Interscience, New York, (1970).
- 13.- F.Mato, J.Coca; *An.Quim.*, 68(1), 17, (1972).
- 14.- A.Kruis; *Z.Physik.Chem.*, 3413, 13, (1936).



- 15.- C.J.Carr, B.H.Zimm; *J.Chem.Phys.*, 18, 1616, (1950).
- 16.- M.B.Huglin; "*Light Scattering from Polymer Solutions*", Academic Press, London, (1972).
- 17.- J.San Roman, E.L.Madruga y J.Fontan; *Rev.Plant.Mod.*, 233, 674, (1975).
- 18.- J.San Roman, E.L.Madruga y J.Fontan; *Rev.Plant.Mod.*, 28, 521, (1974).
- 19.- P.J.Flory; "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- 20.- W.D.Cook; *Eur.Polym.J.*, 14, 615, (1978).
- 21.- D.T.Turner; *Polymer*, 19, 789, (1978).

3368

### CAPITULO 3.- ESTUDIO DE LAS MEZCLAS DE LIQUIDOS

### 3.- ESTUDIO DE LAS MEZCLAS DE LIQUIDOS

Las mezclas binarias de líquidos que aparecen en el desarrollo del presente trabajo están formadas por AcN + metanol (MeOH), n-propanol (PrOH), n-butanol (BuOH). Dado que nuestro objetivo principal es estudiar el comportamiento del PMMA en cada una de las mezclas binarias citadas es necesario conocer el comportamiento termodinámico de cada uno de los pares de líquidos que condicionará en todo momento su interacción con el polímero.

De las mezclas AcN + alcoholes (MeOH, EtOH, PrOH y BuOH) se conoce: la entalpía de exceso,  $H^E$ , a 25°C<sup>1</sup> y el volumen de exceso  $V^E$ , a 25°C, así como la viscosidad,  $\eta$ , en función de la temperatura<sup>2</sup>.

De la mezcla AcN + MeOH está medida la energía Gibbs de - exceso,  $G^E$ , a 30°C<sup>3</sup> y de la mezcla AcN + EtOH la  $G^E$  a 20, 30 y 40°C<sup>3</sup>.

Sin embargo, de las mezclas AcN + PrOH y AcN + BuOH no tenemos conocimiento de que existan datos de  $G^E$ , si bien se sabe que el AcN forma azeótropos positivos con el BuOH y sus isómeros<sup>4,5</sup>. Dado el interés que más adelante tendrá el conocimiento de la  $G^E$  para los dos sistemas de los que no existen datos bibliográficos se ha procedido a su determinación a 25°C.

#### 3.1.- $G^E$ de los sistemas AcN + PrOH y AcN + BuOH

La técnica experimental empleada para la determinación de la  $G^E$  ha sido la de difusión de luz. Dicha técnica está siendo utilizada recientemente en la obtención de los coeficientes de actividad y energía libre de exceso de sistemas binarios<sup>6-9</sup>, - así como entalpía y entropía de exceso a partir de las medidas de difusión de luz en función de la temperatura<sup>10</sup>. Los resultados encontrados con esta técnica se han comparado con los obtenidos a partir de la de equilibrio isoterma líquido-vapor<sup>11-12</sup>,

más habitualmente utilizada para la obtención de  $G^E$  para sistemas de líquidos volátiles por su precisión. Se puede decir que ambas concuerdan apreciablemente cuando los valores de  $G^E$  de las mezclas estudiadas son relativamente altos y los índices de refracción de los componentes puros son apreciablemente diferentes. La técnica de difusión de luz presenta como ventaja que es posible determinar  $G^E$  de mezclas que poseen presiones de vapor muy bajas a la temperatura de medida elegida.

En nuestro caso dada la naturaleza de los componentes de ambas mezclas AcN + PrOH y AcN + BuOH, se preveían valores de  $G^E$  bastante elevados y las diferencias de índices de refracción entre los componentes puros en ambos casos nos permitía la utilización de la técnica de difusión de luz. Sin embargo, para la mezcla AcN + MeOH, según los datos bibliográficos de  $G^E$ , se preveían valores más bajos que para los sistemas citados y dado que la diferencia de índices de refracción entre AcN y MeOH es sensiblemente inferior a las existentes entre AcN y BuOH y entre AcN y PrOH, se ha preferido usar los datos de  $G^E$  bibliográficos a 30°C para cálculos posteriores.

### 3.1.1.- Fundamento teórico

La obtención de la  $G^E$  de mezclas binarias de líquidos a partir de la medida de la relación Rayleigh está basada en el método de Coumou y Mackor<sup>12</sup>.

La relación Rayleigh para luz incidente no polarizada está formada por dos contribuciones; la isotrópica,  $R_i$ , y la anisotrópica,  $R_a$

$$R = R_i + R_a \quad (3.1)$$

viniendo determinada  $R_i$  como

$$R_i = R \frac{6 - 7\rho}{6 + 6\rho} \quad (3.2)$$

donde  $\rho$  es el factor de despolarización e igual a la relación entre la intensidad de la luz polarizada horizontal y verticalmente a un ángulo de observación de  $90^\circ$  ( $\rho = I_{HO} / I_{VE}$ ).

En líquidos puros  $R_i$  es debida a fluctuaciones de densidad  $R_d$ , y se utiliza para la estimación de comprensibilidades isotermales,  $\beta_T$ . En mezclas de líquidos también contribuyen fluctuaciones de concentración,  $R_c$ , y dado que  $R_d$  y  $R_c$  no son independientes es necesario un término adicional,  $R^*$ , que tenga en cuenta dicha correlación.

Luego:

$$R_i = R_d + R_c + R^* \quad (3.3)$$

A través de la teoría de fluctuaciones se obtiene<sup>13</sup>

$$R_d = \frac{\pi^2}{2\lambda_o^4} K T \beta_T \left[ D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right)_T \right]^2 \quad (3.4)$$

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_o^4} K T V_m x_1 \frac{(\partial \epsilon / \partial x_2)_T^2}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_T} \quad (3.5)$$

donde  $\lambda_o$  es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío,  $KT$  la energía térmica molecular,  $x_j$  la fracción molar del componente  $j$ ,  $V_m$  el volumen molar de la mezcla,  $D$  la densidad,  $\mu_j$  el potencial químico del componente  $j$  y  $\epsilon$  la permitividad que a frecuencias ópticas se puede relacionar con el índice de refracción,  $\epsilon = n^2$ .

De las expresiones propuestas para  $R^*$ <sup>7,14,15</sup> hemos tomado la de Segudovic y Dezelic<sup>15</sup>, puesto que las otras tienen el inconveniente de que  $R^*$  no se anula para los dos valores extremos de fracción molar

$$R^* = \frac{\pi^2}{2\lambda_o^4} K T \beta_T D \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial D} \right)_T x_1 x_2 \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_T \quad (3.6)$$

La expresión (3.6) fue chequeada<sup>11</sup> llegando a la conclusión de que es la expresión correcta para describir la mutua dependencia entre las fluctuaciones de densidad y concentración.

En una mezcla ideal:

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_T = \frac{RT}{x_2} \quad (3.7)$$

donde  $R$  es la constante de los gases, de aquí

$$R_C = R_{id} \left[ \frac{\partial (\mu_2/RT)}{\partial \ln x_2} \right]_T^{-1} \quad (3.8)$$

$R_{id}$  es considerado el valor de  $R_C$  si los potenciales químicos fueran ideales.

$$R_{id} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} x_1 x_2 \frac{V_M}{N_A} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_T \quad (3.9)$$

En una mezcla real:

$$\left[ \frac{\partial (\mu_2/RT)}{\partial \ln x_2} \right]_T = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2} = - \frac{x_1}{x_2} \left[ \frac{\partial (\mu_1/RT)}{\partial \ln x_2} \right]_T \quad (3.10)$$

donde  $\gamma_j$  representa el coeficiente de actividad del componente  $j$ . Integrando:

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_2} \frac{dx_2}{x_1} \left( 1 - \frac{R_{id}}{R_C} \right) \quad (3.11)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} \frac{dx_1}{x_2} \left( 1 - \frac{R_{id}}{R_C} \right) \quad (3.12)$$

$$y \quad G^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (3.13)$$

Hasta aquí se ha mostrado la secuencia de expresiones que permiten llegar al cálculo de  $G^E$  a través de la expresión (3.13).

### 3.1.2.- Resultados

A continuación damos el esquema general seguido para el cálculo de  $G^E$  de los sistemas AcN (1) + PrOH (2) y AcN (1) + BuOH (2).

Experimentalmente se determinan: a) la intensidad de la luz difundida con luz incidente natural ( $I_{NA}$ ),  $I_{VE}$  e  $I_{HO}$  a un ángulo de observación de  $90^\circ$  en función de  $x_j$ . En las Figuras 3.1 y 3.2 se han representado estas magnitudes en función de la fracción molar de AcN,  $x_1$ , para los sistemas AcN + PrOH y AcN + BuOH, respectivamente; b)  $dn/d\phi_j$ , variación del índice de refracción de las mezclas con la fracción en volumen del componente  $j$ ,  $\phi_j$ , en función de  $\phi_j$ . En las Figuras 3.3 y 3.4 se hace la representación correspondiente referida al componente 2, PrOH y BuOH, respectivamente, en ambos sistemas.

Con  $I_{NA}$  se obtiene  $R$  a través de la expresión (2.11) y con  $I_{HO}$  e  $I_{VE}$  se calcula  $\rho$ , lo que nos permite conocer  $R_i$  - utilizando (3.2). En las Tablas 3.1 y 3.2 se resumen  $R$ ,  $\rho$  y  $R_i$  en función de  $x_1$  para los sistemas AcN (1) + PrOH (2) y AcN (1) + BuOH (2), respectivamente.

Conocido  $R_i$  es necesario calcular  $R_d$  y  $R^*$ , para a través de (3.3) obtener  $R_c$ .

$R_d$  se calcula por medio de (3.4) si bien es necesario previamente conocer  $\beta_T$  y  $D(\partial\epsilon/\partial D)^2$  en función de  $x_1$ .  $\beta_T$  para una determinada composición,  $\phi_i$ , se obtiene, como es habitual, como promedio de los valores de  $\beta_T$  para los componentes puros<sup>7</sup>, expresando la composición de la mezcla en función de la fracción en volumen de sus componentes.

$\beta_T$  para los componentes puros se puede calcular te-

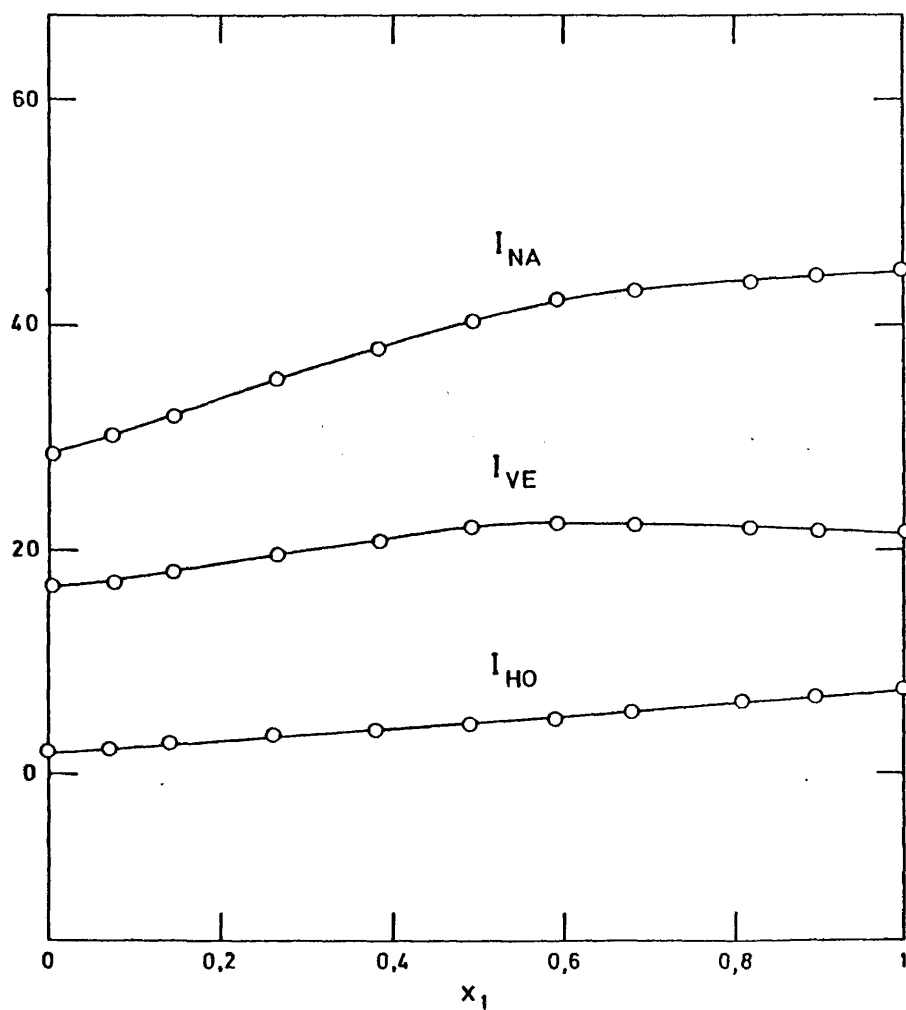


Figura 3.1.- Intensidad (en unidades arbitrarias) de la luz difundida a 90° con luz incidente de 546,1 nm., natural ( $I_{NA}$ ), polarizada horizontalmente, ( $I_{HO}$ ), y verticalmente ( $I_{VE}$ ), en función de  $x_1$  para la mezcla AcN(1)+PrOH(2).



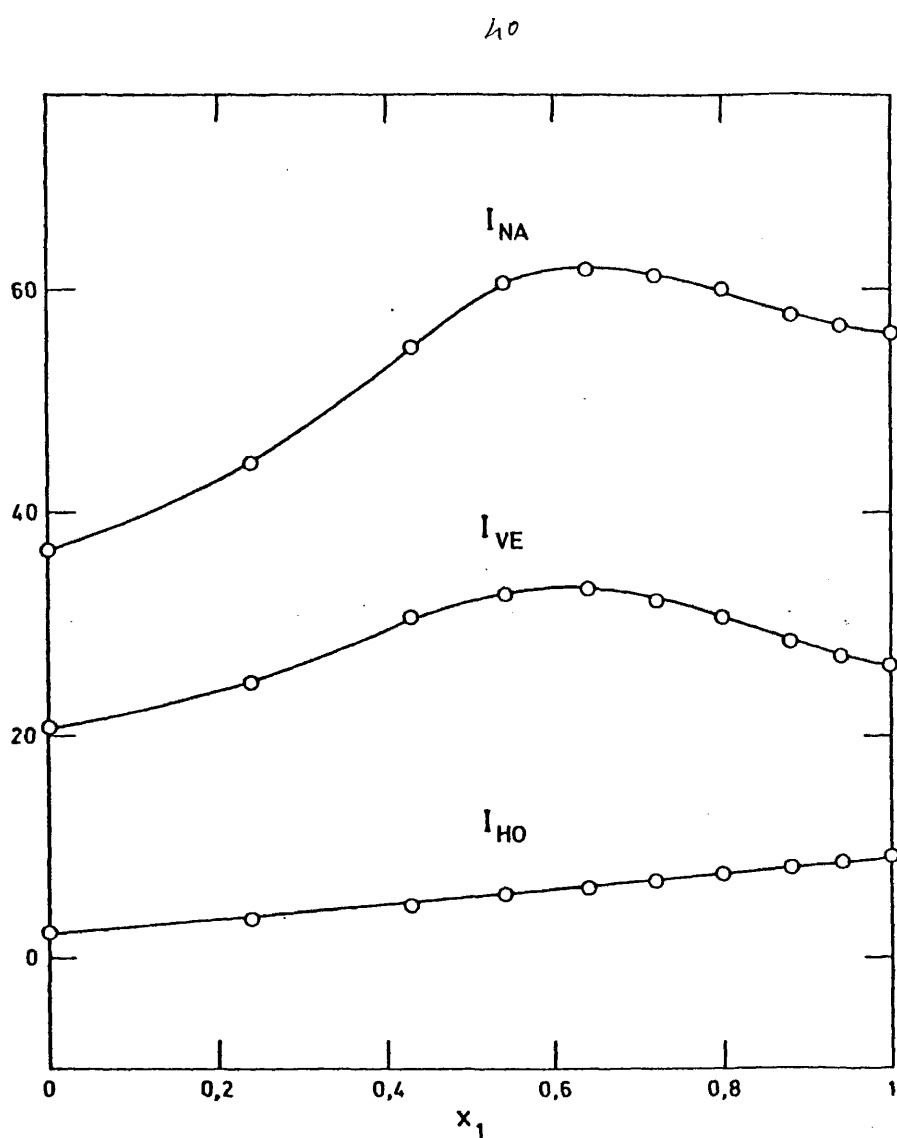


Figura 3.2.- Intensidad (en unidades arbitrarias) de la luz difundida a  $90^\circ$  con luz incidente de  $546,1 \text{ nm.}$ , natural, ( $I_{NA}$ ), polarizada horizontalmente, ( $I_{HO}$ ), y verticalmente ( $I_{VE}$ ), en función de  $x_1$  para la mezcla  $\text{AcN}(1)+\text{BuOH}(2)$ .

41

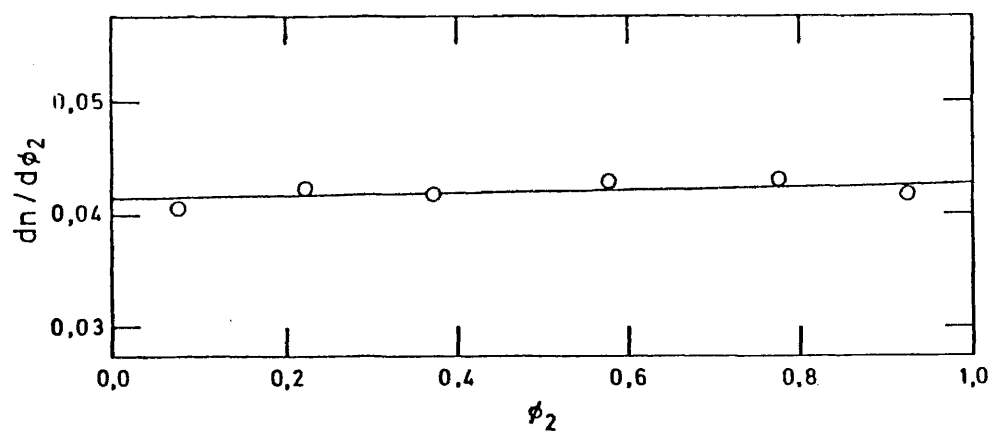


Figura 3.3.-  $dn/d\phi_2$  para la mezcla AcN(1)+PrOH(2) determinado por refractometría diferencial con luz de 546,1nm.

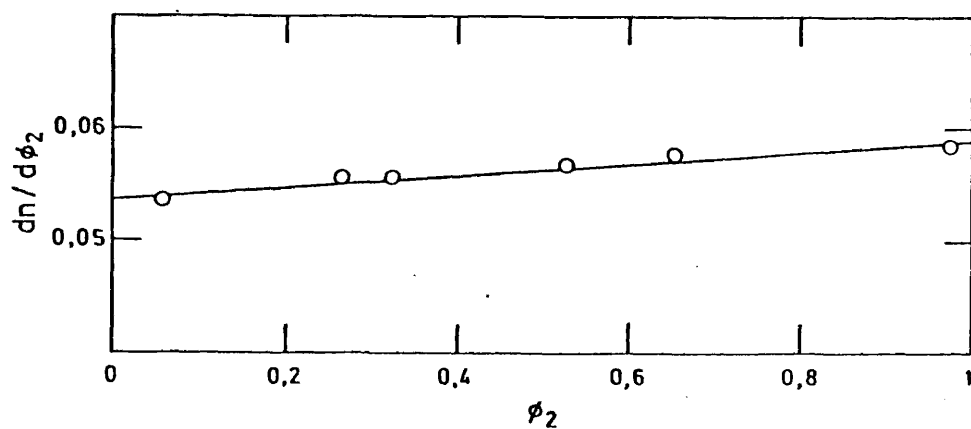


Figura 3.4.-  $dn/d\phi_2$  para la mezcla AcN(1)+BuOH(2) determinado por refractometría diferencial con luz de 546,1 nm.

niendo en cuenta que  $R_i = R_d$  a  $x_j = 0$  y  $x_j = 1$ . En la Tabla 3.3 aparecen los valores de  $\beta_T$  junto con  $R$ ,  $\rho$ ,  $D$  y  $n$  de AcN, PrOH y BuOH, en donde tanto  $D$  como  $n$  se han tomado de la bibliografía<sup>16</sup>.

Tabla 3.1..- Relación Rayleigh,  $R$ , factor de despolarización,  $\rho$ , y componente isótropa de la relación Rayleigh,  $R_i$ , en función de  $x_1$  para el sistema AcN(1) + PrOH(2) a 25°C.

$x_1$	$R \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$\rho$	$R_i \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$
0	3,61	0,121	2,77
0,069	3,79	0,137	2,80
0,136	3,97	0,151	2,84
0,262	4,37	0,177	2,94
0,378	4,67	0,189	3,06
0,486	4,94	0,204	3,13
0,587	5,14	0,222	3,11
0,680	5,20	0,253	2,93
0,810	5,22	0,293	2,66
0,889	5,27	0,320	2,54
1	5,22	0,347	2,30

$D(\partial\epsilon/\partial D)^2$  se obtiene a través de la expresión de Eykman que se prefiere frente a la propuesta por Claussius-Mosotti<sup>10,13</sup>

$$D(\partial\epsilon/\partial D)^2 = \frac{2n(n^2 - 1)(n + 0,4)}{n^2 + 1 + 0,8n} \quad (3.14)$$

Los valores de  $n$  en función de la composición se determinan teniendo en cuenta la dependencia entre  $dn/d\phi_2$  y  $\phi_2$ . Según se desprende de la observación de las Figuras 3.3 y 3.4, dicha dependencia se puede suponer lineal en ambos sistemas, -

siendo las expresiones que representan tal comportamiento:

$$\text{AcN(1)+PrOH(2)}: \frac{dn}{d\phi_2} = 0,041 + 1,49 \cdot 10^{-3} \phi_2 \quad (3.15)$$

$$\text{AcN(1)+BuOH(2)}: \frac{dn}{d\phi_2} = 0,053 + 5,59 \cdot 10^{-3} \phi_2 \quad (3.16)$$

Integrando ambas:

$$n(\phi_2) = n_1 + \int_0^{\phi_2} \left( \frac{dn}{d\phi_2} \right) d\phi_2 = n_2 - \int_0^{\phi_2} \left( \frac{dn}{d\phi_2} \right) d\phi_2 \quad (3.17)$$

se obtiene  $n$  vs.  $\phi_2$ , lo que nos permite abordar el cálculo de (3.14). Los valores de  $n$  utilizados para los componentes puros AcN, PrOH y BuOH son los que aparecen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.2.- Relación Rayleigh,  $R$ , factor de despolarización,  $\rho$ , y componente isótropa de la relación Rayleigh,  $R_i$ , en función de  $x_1$  para el sistema AcN(1) + BuOH(2) a 25°C.

$x_1$	$R \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$\rho$	$R_i \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$
0	3,69	0,110	2,90
0,235	4,41	0,138	3,25
0,428	5,37	0,153	3,83
0,540	5,88	0,170	4,03
0,639	5,93	0,186	3,92
0,724	5,85	0,213	3,78
0,803	5,72	0,244	3,60
0,875	5,59	0,280	2,94
0,940	5,36	0,315	2,58
1	5,22	0,347	2,32

Tabla 3.3. - Relación Rayleigh,  $R$ , factor de despolarización,  $\rho$ , densidad,  $D$ , índice de refracción a 546 nm,  $n$ , y compresibilidad isoterma,  $\beta_T$ , de AcN, PrOH y BuOH a 25°C.

	$R \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$\rho$	$D(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$n$	$\beta_T \cdot 10^9 \text{ Pa}^{-1}$
AcN	5,22	0,347	0,7767 *	1,3429 *	1,10
PrOH	3,61	0,121	0,7999 *	1,3847 *	0,95
BuOH	3,69	0,110	0,8057 *	1,3988 *	0,92

\* Datos tomados de la referencia 16.

Finalmente  $R^*$  se puede determinar a partir de (3.6), si previamente calculamos  $\partial\epsilon/\partial x_2$  que teniendo en cuenta  $\epsilon = n^2$  se puede escribir como  $\partial\epsilon/\partial x_2 = 2n \partial n/\partial x_2$ , estando relacionado  $dn/dx_2$  con  $dn/d\phi_2$  por

$$\frac{dn}{dx_2} = \frac{dn}{d\phi_2} \frac{d\phi_2}{dx_2} = \frac{V_1}{V_2} \left( \frac{\phi_2}{x_2} \right)^2 \frac{dn}{d\phi_2} \quad (3.18)$$

$\partial\epsilon/\partial x_2$  así calculado, se utilizará igualmente en el cálculo de  $R_{id}$  a través de (3.9).

En la Tabla 3.4 se recogen  $R_d$ ,  $R^*$ ,  $R_{id}$  y  $R_c$  para ambos sistemas en función de  $x_1$ , y en las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran las representaciones gráficas correspondientes.

A partir de todo lo anterior y de las expresiones (3.11) y (3.12), en donde el cálculo de las integrales es abordado mediante un método gráfico, se puede conocer  $\ln \gamma_j$  en función de  $x_j$  y como consecuencia  $G^E$  a través de (3.13).

En las Figuras 3.7 y 3.8 aparecen los resultados de  $\ln \gamma_j$  y  $G^E$  en función de  $x_1$  obtenidos a 25°C para los sistemas AcN(1) + PrOH(2) y AcN(1) + BuOH(2), respectivamente.

Tabla 3.4.- Magnitudes fundamentales que intervienen en el cálculo de  $G^E$  para los sistemas AcN(1) + PrOH(2) y AcN(1) + BuOH(2).

AcN(1) + PrOH(2)				
$x_1$	$R_d \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R^* \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R_{ID} \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R_c \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$
0,069	2,73	0,014	0,033	0,055
0,136	2,72	0,026	0,063	0,120
0,262	2,68	0,046	0,116	0,229
0,378	2,63	0,059	0,155	0,367
0,486	2,58	0,067	0,182	0,477
0,587	2,54	0,069	0,193	0,507
0,680	2,49	0,066	0,190	0,375
0,810	2,42	0,057	0,152	0,185
0,889	2,37	0,034	0,105	0,136

AcN(1) + BuOH(2)				
$x_1$	$R_d \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R^* \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R_{ID} \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$R_c \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$
0,235	2,81	0,051	0,181	0,39
0,428	2,72	0,082	0,315	1,02
0,540	2,66	0,092	0,372	1,27
0,639	2,60	0,094	0,397	1,22
0,724	2,55	0,089	0,389	1,14
0,803	2,49	0,076	0,348	1,04
0,875	2,43	0,057	0,269	0,46
0,940	2,38	0,032	0,155	0,17

46

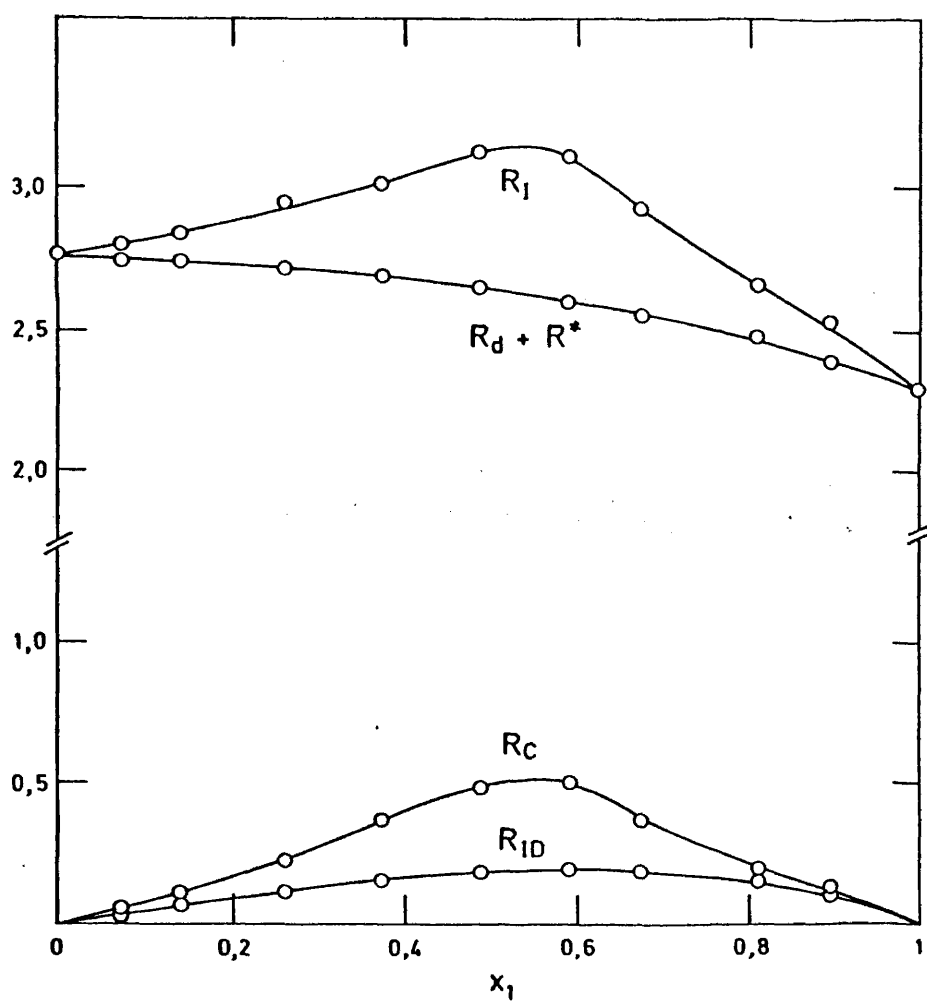


Figura 3.5.- Contribuciones a la relación Rayleigh,  $R$ , de la mezcla AcN(1)+PrOH(2). Parte isótropa,  $R_i$ , término de fluctuaciones de densidad,  $R_d$ , término de fluctuaciones de concentración,  $R_c$ , término de correlación entre fluctuaciones de densidad y concentración,  $R^*$ , relación Rayleigh ideal  $R_{ID}$ .

41

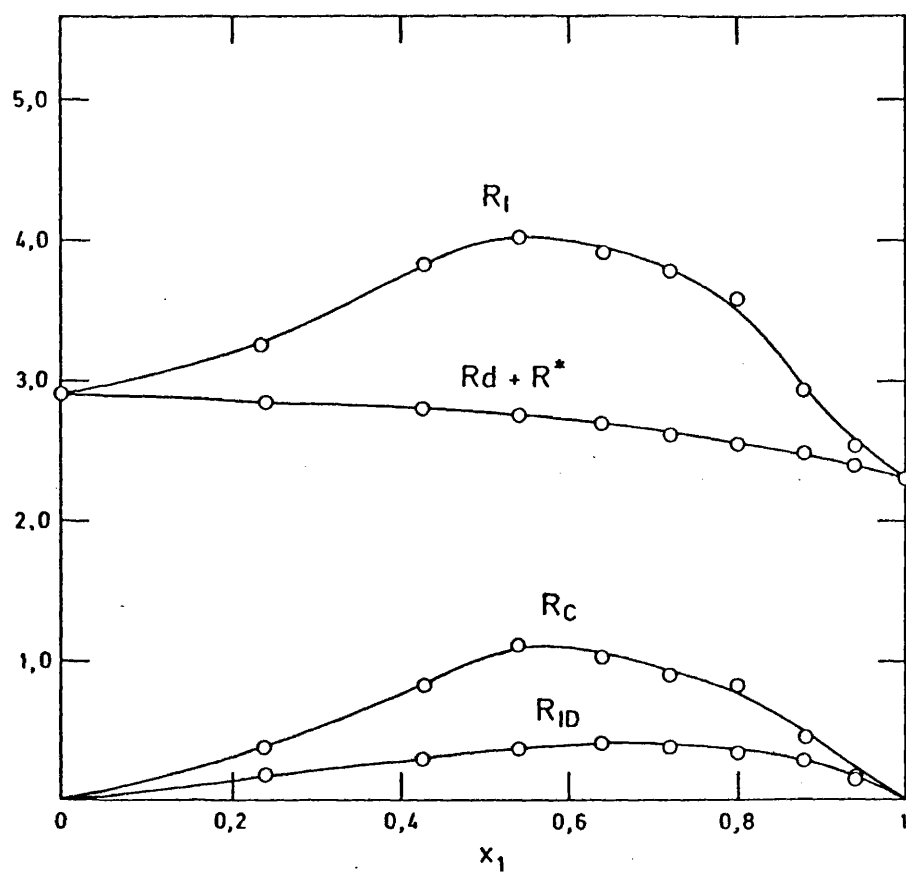


Figura 3.6.- Contribuciones a la relación Rayleigh,  $R$ , de la mezcla AcN(1)+BuOH(2). Parte isótropa,  $R_i$ , término de fluctuaciones de densidad,  $R_d$ , término de fluctuaciones de concentración,  $R_c$ , término de correlación entre fluctuaciones de densidad y concentración,  $R^*$ , relación Rayleigh ideal,  $R_{ID}$ .



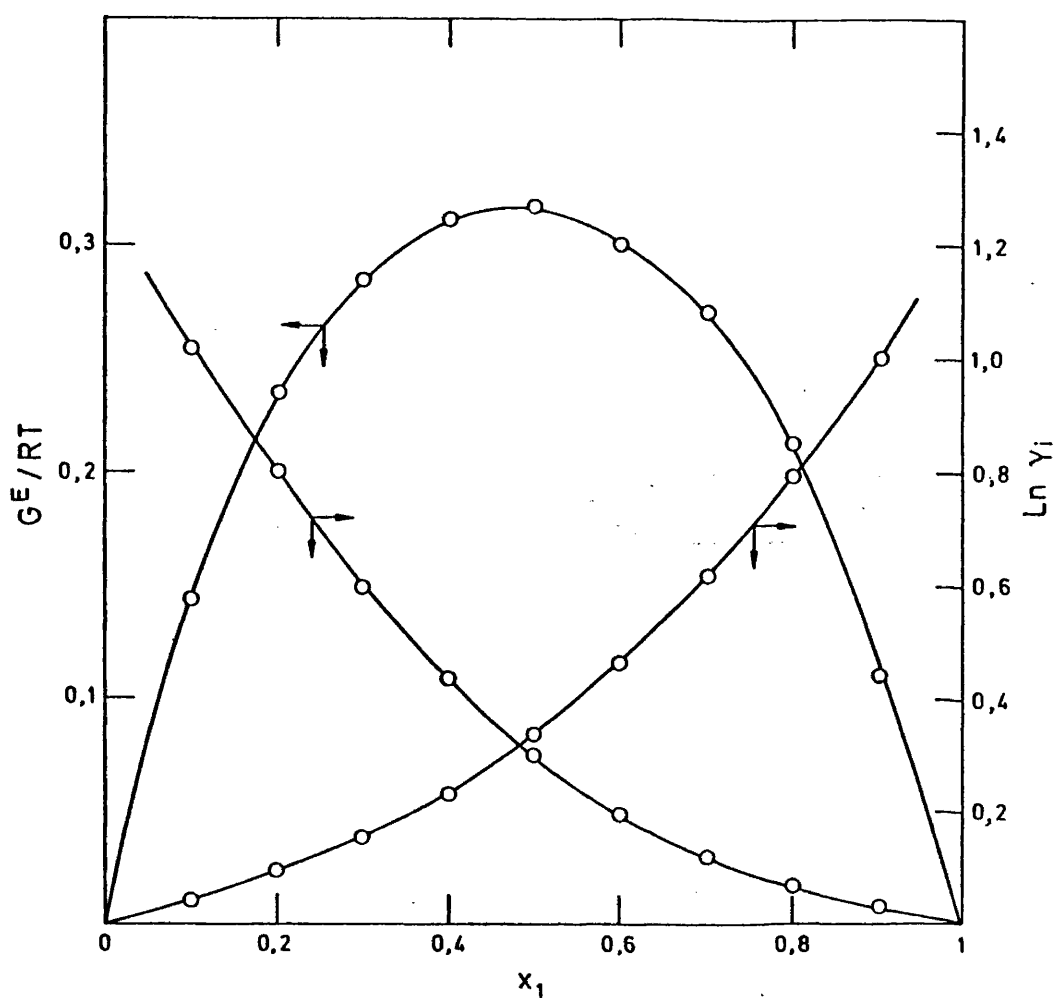


Figura 3.7.- Coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , y energía Gibbs de exceso,  $G^E$ , para el sistema AcN(1)+PrOH(2) a 25°C.

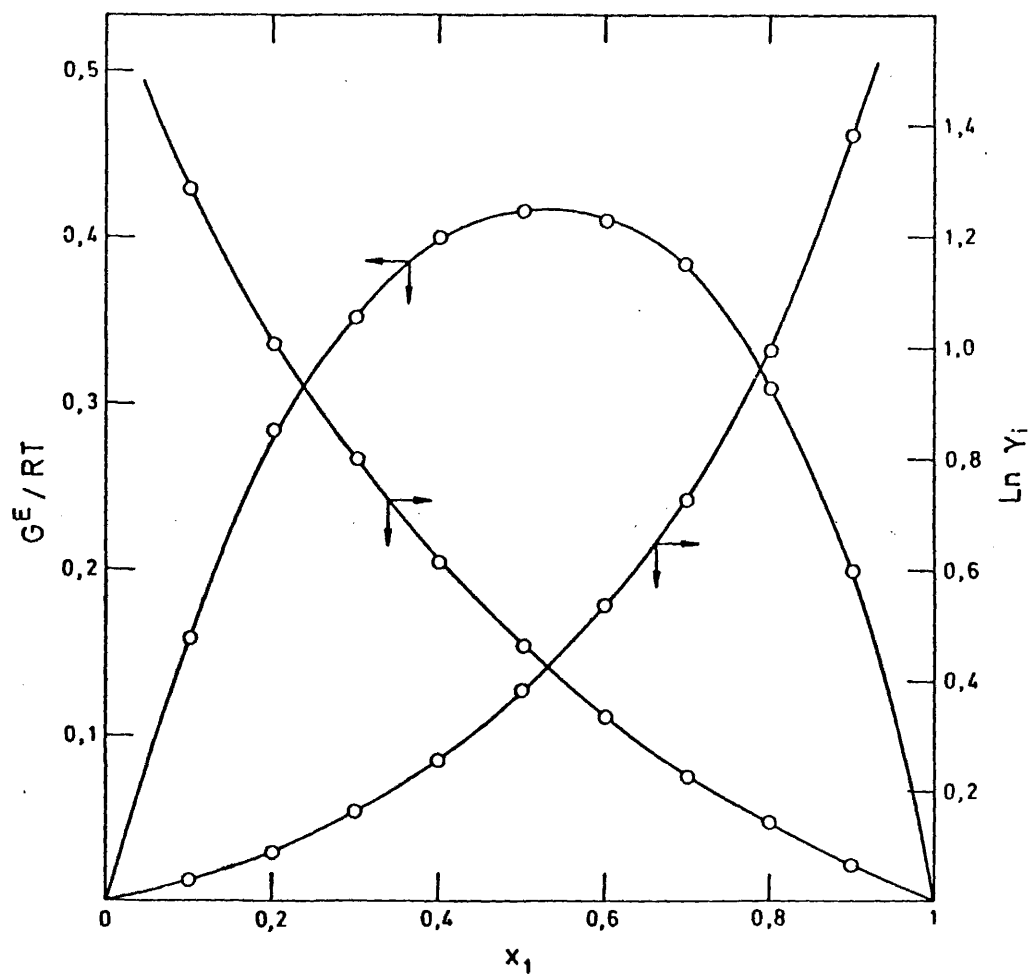


Figura 3.8.- Coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , y energía Gibbs de exceso,  $G^E$ , para el sistema AcN(1)+ BuOH(2) a 25°C.

Los valores máximos de  $G^E$  alcanzados en los sistemas AcN + n-alcoholes normales figuran en la Tabla 3.5. Los de los sistemas AcN(2) + MeOH(1) y AcN(1) + EtOH(2) corresponden a 30°C y son bibliográficos<sup>3</sup> y los de los sistemas AcN(1) + PrOH(2) y AcN(1) + BuOH(2) a 25°C han sido obtenidos por nosotros.

Con los datos de  $H^E$  de las mezclas AcN + n-alcoholes tomados de la bibliografía<sup>1</sup> y los valores de  $G^E$  de la Tabla 3.5 se pueden conocer los valores de  $TS^E$  que se recogen en la Tabla 3.6, teniendo en cuenta que los datos correspondientes a las mezclas AcN + MeOH y AcN + EtOH van afectados de más error dado que los datos de  $H^E$  y  $G^E$  están, respectivamente a 25°C y 30°C.

Como es conocido la molécula de AcN es pequeña y posee un valor del momento dipolar muy elevado, si bien se cree que las interacciones dipolares entre pares de moléculas no contribuyen de una forma muy acusada a formar su estructura microscópica<sup>18</sup> que es debida a fuertes correlaciones orientacionales entre moléculas vecinas que vienen determinadas por el tamaño de la molécula<sup>19</sup>.

Los alcoholes por su parte son líquidos fuertemente asociados a través de interacción por puente de hidrógeno y según datos de entropía de vaporización los primeros términos de la serie poseen un grado de asociación de orden dos si se trata de alcoholes primarios.<sup>20</sup>

Los distintos valores de las funciones de exceso de las mezclas AcN + n-alcoholes se pueden analizar en base a diferentes contribuciones: 1) interacción entre el grupo nitrilo y la cadena carbonada del alcohol y entre el grupo nitrilo y el OH; 2) la diferencia de volúmenes libres entre AcN y cada uno de los alcoholes; 3) la rotura de correlaciones de orden en el AcN al producirse la disolución; 4) la rotura de puentes de hidrógeno en los alcoholes al formarse la mezcla.

Si se analizan cada una de estas contribuciones en ba

se a la  $H^E$  de la Tabla 3.6, se puede decir que las interacciones CN-CH<sub>2</sub> contribuyen positivamente al valor de  $H^E$ , es decir,  $H_{int}^E > 0$ . Dicha contribución va siendo cada vez más positiva a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena del alcohol, n, o bien,  $dH_{int}^E / dn > 0$ ; por otro lado la contribución de volumen libre a  $H^E$  es negativa,  $H_{V.1.}^E < 0$ , y al aumentar n se hace más negativa, en consecuencia  $dH_{V.1.}^E / dn < 0$ , y tanto la rotura de correlaciones de orden del AcN como la rotura de los puentes de hidrógeno del alcohol son contribuciones positivas a  $H^E$ ,  $H_{CMO}^E > 0$  y  $H_{OH^-}^E > 0$ , y ambas disminuyen a medida que aumenta n, dado que las interacciones por puente de hidrógeno son más débiles y el volumen libre disminuye al pasar del MeOH al BuOH, es decir,  $dH_{CMO}^E / dn < 0$  y  $dH_{OH^-}^E / dn < 0$ .

Tabla 3.5.- Datos de  $G^E$  de los sistemas AcN + n-alcoholes

Sistema	T/K	$x_1$	$G^E / J.mol^{-1}$	ref.
AcN(1)+MeOH(2)	303,15	0,5	614	3
AcN(1)+EtOH(2)	303,15	0,5	769	3
AcN(1)+PrOH(2)	298,15	0,5	785	este trabajo
AcN(1)+BuOH(2)	298,15	0,5	1041	este trabajo

En base a lo anterior y a los valores positivos de  $-H^E$  que se dan en la Tabla 3.6 para los cuatro sistemas se puede afirmar que  $H_{int}^E + H_{CMO}^E + H_{OH^-}^E \gg H_{V.1.}^E$ , lo que entra dentro del comportamiento general de la mayoría de los sistemas y, por otro lado, la interacción desfavorable entre el nitrilo y la cadena carbonada del alcohol que se hace cada vez más desfavorable a medida que aumenta n, parece ser la contribución dominante como se deduce de los valores crecientes de  $H^E$  al pasar del MeOH al BuOH; este hecho está de acuerdo con el comportamiento de los sistemas binarios alcanonitrilos-n-alcanos que han sido

investigados recientemente mediante medidas de temperatura crítica de separación de fases<sup>21</sup>, UCST, comprobándose que el AcN presenta valores de UCST del orden de 40°C a 130°C al variar el número de átomos de carbono de la cadena del alcano de 5 a 18; sin embargo, al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena del nitrilo, los valores de UCST en mezclas con los mismos alcanos disminuyen, por ejemplo al pasar del AcN al propanonitrilo los valores encontrados de UCST para mezclas con los mismos alcanos que en el caso del AcN, varían desde 3°C a 90°C; este aumento de compatibilidad entre los alcanos y los nitrilos de longitud de cadena más larga estará relacionado por un lado con el descenso de polaridad y por otro con el aumento de tamaño de los últimos. Igual comportamiento se refleja en los valores de  $H^E$  y  $V^E$  a 298,15 K y 303 K, respectivamente de los sistemas alcanonitrilos-n-alcanos, se puede citar a título de ejemplo que los valores de  $H^E$  y  $V^E$  de mezclas propanonitrilo-n-alcanos disminuyen a medida que disminuye la longitud de cadena del alcano<sup>22,23</sup>.

Existen, por tanto, suficientes evidencias experimentales que confirman la incompatibilidad entre el grupo nitrilo y compuestos que lleven en su estructura una cadena carbonada, dicha incompatibilidad influye de manera decisiva en el comportamiento de los sistemas AcN + n-alcoholes como se citaba anteriormente.

Tabla 3.6.- Valores de  $H^E$  a 25°C, tomados de la referencia 1, y  $TS^E$  para los sistemas AcN + n-alcoholes.  $x_1=0,5$ .

Sistema	$H^E/\text{J.mol}^{-1}$	$TS^E/\text{J.mol}^{-1}$
AcN + MeOH	1130*	~515
AcN + EtOH	1464*	~695
AcN + PrOH	1770*	975
AcN + BuOH	2050*	1014

\* referencia 1

Sin embargo, la rotura de las correlaciones de orden en AcN no parece reflejarse en las funciones de exceso de las mezclas estudiadas en la Tabla 3.6. Como es sabido, la rotura de correlaciones de orden en AcN se debe reflejar en contribuciones fuertemente positivas tanto en  $H^E$  como  $S^E$ <sup>24</sup>, y repercuten en menor medida en  $G^E$ ; sin embargo, en los sistemas AcN + n-alcoholes  $G^E$  adopta valores elevados mayores que  $TS^E$  en contra de lo que cabía esperar si las contribuciones CMO son importantes.

Los valores de  $V^E$  de los sistemas AcN + n-alcoholes a 25°C, tomados de la bibliografía<sup>1</sup>, se dan en la Tabla 3.7; como se observa el sistema AcN + MeOH adopta un valor negativo que se mantiene en todo el rango de composiciones<sup>1</sup>. El sistema AcN + EtOH presenta una inversión adoptando valores positivos y negativos<sup>1</sup>, ahora bien, en valor absoluto  $V^E$  es pequeño en todos los casos<sup>1</sup>. Dichos datos pueden ser analizados en base a las mismas contribuciones que  $H^E$ , es decir, la contribución de interacciones CN-CH<sub>2</sub> será positiva a efectos de  $V^E$ ,  $V_{int}^E > 0$  y aumentará a medida que aumenta  $n$   $dV_{int}^E/dn > 0$ ; por su parte la rotura de correlaciones de orden y la rotura de puentes de hidrógeno serán contribuciones positivas, es decir,  $V_{CMO}^E > 0$  y  $V_{OH}^E > 0$ ; ahora bien, por las razones citadas al discutir  $H^E$ , ambas disminuyen al aumentar la longitud de la cadena carbonada,  $dV_{CMO}^E/dn < 0$  y  $dV_{OH}^E/dn < 0$ . Sin embargo la contribución de volumen libre,  $V_{v.l.}^E$ , será negativa,  $V_{v.l.}^E < 0$ , siendo más negativa a medida que aumenta  $n$ ,  $dV_{v.l.}^E/dn > 0$ .

Tabla 3.7.-  $V^E$  de las mezclas AcN + n-alcoholes a 25°C tomado de la referencia 1.

Mezcla	$x_1$	$V^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
AcN(1)+MeOH(2)	0,4849	-0,150
AcN(1)+EtOH(2)	0,4843	-0,005
AcN(1)+PrOH(2)	0,5995	0,082
AcN(1)+BuOH(2)	0,5911	0,118

Ahora bien, al fijarse en las variaciones de las distintas contribuciones con  $n$ , para poder explicar el cambio de signo que experimenta  $V^E$  en las mezclas con EtOH y MeOH se tiene que admitir que para valores de  $n$  bajos  $V_{int}^E + V_{CMO}^E + V_{OH^-}^E < V_{v.l.}^E$ , mientras que para los alcoholes de cadena más larga, - BuOH y ProOH, se tendría que dar  $V_{int}^E + V_{CMO}^E + V_{OH^-}^E > V_{v.l.}^E$ ; dicha situación se daría en el caso en que  $V_{int}^E$  aumentara de manera muy acusada con  $n$ , de tal manera que a partir de un valor  $n$ , que coincidiría con el EtOH, compensara la contribución negativa de volumen libre a  $V^E$ .

Los sistemas AcN + ProOH y AcN + BuOH han sido estudiados basándonos en el modelo de Prigogine-Flory y Patterson<sup>25</sup> según el cual la  $G^E$  de un sistema binario viene dada por la siguiente expresión:

$$G^E = \sum_{i=1}^2 \left[ x_i P_i^* V_i^* (\tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}^{-1}) + 3x_i V_i P_i \tilde{T}_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{-1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - RTx_i \ln \frac{x_i}{\phi_i} \right] + \frac{x_1 V_1^* \theta^2}{\tilde{V}} X_{12} \quad (3.19)$$

donde  $\tilde{V}_i = V_i/V_i^*$  y  $\tilde{T}_i = T/T_i^*$ , siendo  $V_i^*$  el volumen neto de los segmentos de la especie  $i$  y  $T_i^*$  la relación entre la energía de interacción y la energía térmica<sup>26</sup>,  $\phi_i$  es la fracción de segmentos y  $x_i$  y  $\theta_i$  la fracción molar y la fracción de superficie del componente  $i$ , respectivamente. La superficie externa,  $S_i$ , se ha obtenido mediante el método de contribución de grupos de Bondi<sup>27</sup>, calculándose la relación superficie/volumen a través de  $S_i$  y  $V_i^*$ . Los parámetros característicos de cada componente se han obtenido a partir de la densidad,  $D$ , la compresibilidad isoterma,  $\beta_T$  (ver Tabla 3.3) y el coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ , éste último obtenido a partir de datos bibliográficos de densidad en función de la temperatura<sup>16</sup>. Los datos de  $\alpha$ ,  $S$ ,  $V^*$ ,  $P^*$  y  $T^*$  para AcN, ProOH y BuOH se dan en la Tabla 3.8. El parámetro  $X_{12}$  que está relacionado con la ener-

gía de interacción de los contactos i-j se considera un parámetro ajustable de la teoría. Dicho parámetro según el modelo de Flory no debía variar con la composición de la mezcla; no es este el caso que aquí se presenta, pues  $X_{12}$  varía de manera apreciable en ambos sistemas, además los valores de  $V^E$  y  $H^E$  que proporciona el modelo no se ajustan a los experimentales, si bien se predice el signo de ambos, no la magnitud (ver Tablas 3.6 y 3.7), como podemos apreciar en la Tabla 3.9 para el AcN+PrOH, y en la Tabla 3.10 para AcN+BuOH.

Tabla 3.8.- Coeficiente de expansión térmica, superficie externa y parámetros característicos de los líquidos puros.

	$\alpha \cdot 10^3$ $K^{-1}$	$S \cdot 10^{-9}$ $cm^2 \cdot mol^{-1}$	$V^*$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	$P^*$ $J \cdot cm^{-3}$	$T^*$ $K$
AcN	1,378	4,31	40,03	641	4449
PrOH	1,000	6,28	60,21	486	5231
BuOH	0,993	7,63	73,82	500	5251

Así mismo, aparecen en las Tablas 3.9 y 3.10 los valores de  $G^E$  calculados con el  $X_{12}$  que mejor reproduce los resultados experimentales, que es  $X_{12} = 76 \pm 4 J \cdot cm^{-3}$  para AcN + PrOH, y  $X_{12} = 117 \pm 2 J \cdot cm^{-3}$  para AcN + BuOH. Los valores de  $V^E$  y  $H^E$  calculados para ambos sistemas con estos valores de  $X_{12}$  no se ven modificados apreciablemente respecto a los calculados con  $X_{12}$  variable.

Como se ha observado el modelo de Flory es incapaz de predecir el comportamiento termodinámico de los sistemas AcN + PrOH y AcN + BuOH, lo que podría esperarse si se tiene en cuenta que factores tales como la rotura de las correlaciones de orden en el AcN y la rotura de puentes de hidrógeno de los alcoholes en la mezcla, o las interacciones dipolo-dipolo



existentes entre AcN y alcoholes por el hecho de ser sustancias altamente polares, influyen de manera acusada en las propiedades de exceso de dichos sistemas y sin embargo no son contemplados en el desarrollo teórico del modelo.

Tabla 3.9.- Valores de  $X_{12}$ ,  $V^E$  y  $H^E$  calculados según el modelo de Prigogine-Flory-Patterson para el sistema AcN(1) + PrOH(2). Comparación entre  $G^E$  experimental y calculada con  $X_{12}=76\text{J.cm}^{-3}$  a 25°C.

$x_1$	$X_{12}$ $\text{J.cm}^{-3}$	$V^E_{\text{cal.}}$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$H^E_{\text{cal.}}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$G^E_{\text{exp.}}$ $\text{J.mol}^{-1}$	$G^E_{\text{cal.}}$ $\text{J.mol}^{-1}$
0,1	117	0,399	459	347	230
0,2	105	0,700	777	580	423
0,3	92	0,889	957	706	583
0,4	83	1,003	1056	770	707
0,5	76	1,049	1087	785	786
0,6	70	1,018	1046	748	811
0,7	66	0,915	940	666	769
0,8	63	0,725	750	527	639
0,9	61	0,430	454	317	397

Tabla 3.10. - Valores de  $X_{12}$ ,  $V^E$  y  $H^E$  calculados según el modelo de Prigogine-Flory-Patterson para el sistema AcN(1) + BuOH(2). Comparación entre  $G^E$  experimental y calculada con  $X_{12}=117\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$x_1$	$X_{12}$ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V^E_{\text{cal.}}$ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^E_{\text{cal.}}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E_{\text{exp.}}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$G^E_{\text{cal.}}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,1	152	2,135	1106	397	331
0,2	137	2,348	1464	681	589
0,3	128	2,461	1702	873	793
0,4	122	2,478	1835	992	948
0,5	117	2,399	1869	1044	1041
0,6	114	2,208	1795	1025	1056
0,7	112	1,900	1610	936	980
0,8	115	1,472	1307	775	796
0,9	121	0,868	818	492	480

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.Mato, J.Coca; *An.Quim.*, 65, 1, (1969).
- 2.- F.Mato, J.Coca; *An.Quim.*, 68, 17, (1972).
- 3.- J.G.Mehling, U.Onken, W.Arlt; *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.I, Part 2b, (1978).
- 4.- A.Raviprasad, K.V.Rao, A.S.Rao, C.Chiranjivi; *J.Chem. Eng.Data.*, 23(1), 26, (1978).
- 5.- A.S.Rao, K.V.Rao, A.Raviprasad, A.Venkataratnam; *Ind. J.Technol.*, 15, 132, (1977).
- 6.- R.L.Schmidt, H.L.Clever; *J.Phys.Chem.*, 72(5), 1529, (1968).
- 7.- R.S.Myers, H.L.Clever; *J.Chem.Thermodynamics*, 2, 53, (1970).
- 8.- P.Volatie, M.Giurgea, D.Sandulescu; *Z.Phys.Chemie*, 259, 139, (1978).
- 9.- I.Fernández Pierola, A.Horta; *J.Chim.Phys.*, 77(4), 271, (1980).
- 10.- B.M.Fechner, C.Strazielle; *Die Makromol.Chem.*, 160, 196, (1972).
- 11.- N.Y.D.Brown, J.F.Maquire, F.L.Swinton; *J.Chem.Thermodynamics*, 10, 855, (1978).
- 12.- D.J.Coumou, E.L.Mackor; *Trans.Faraday Soc.*, 60, 1726, (1964).

- 13.- M.Kerker; "*The Scattering of Light and other Electro magnetic Radiation*", Academic Press, New York, (1969).
- 14.- R.K.Bullough; *J.Polym.Sci.*, 46, 517, (1960).
- 15.- N.Segudovic, G.Dezehé; *Croat.Chem.Acta*, 45, 385, (1973).
- 16.- M.B.Huglin; "*Light Scattering from Polymer Solutions*", Academic Press, London, (1972).
- 17.- A.Bazuaye, M.B.Huglin; *Makromol.Chem.*, 190, 1345, (1979).
- 18.- H.C.Andersen, D.Chandler, J.Weeks; *Adv.Chem.Phys.*, 34, 105, (1976).
- 19.- C.S.Hsu, D.Chandler; *Molecular Phys.*, 36, 215, (1978).
- 20.- N.S.Berman; *AIChE J.*, 14, 497, (1968).
- 21.- I.A.McLure, A.Trejo Rodriguez, P.A.Ingham, J.F.Steele; *Fluid Phase Equilibria*, 8, 271, (1982).
- 22.- I.A.McLure, A.Trejo Rodríguez; *J.Chem.Thermodynamics*, 14, 439, (1982).
- 23.- I.A.McLure, A.Trejo Rodríguez; *J.Chem.Thermodynamics*, 12, 745, (1980).
- 24.- D.Patterson, M.Barbe; *J.Phys.Chem.*, 80, 2435, (1976).
- 25.- P.J.Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, 49, 7, (1965).
- 26.- D.Patterson; *Macromolecules*, 2, 672, (1970).
- 27.- A.Bondi; "*Molecular Crystals, Liquids and Glasses*", Wiley, London, (1968).

59/60

#### 4.- RESULTADOS

##### 4.1.- Caracterización de las muestras de PMMA por difusión de luz y viscosidad

El peso molecular promedio en peso de las muestras de PMMA utilizadas en el presente trabajo se obtuvo a través de medidas de difusión de luz de disoluciones de PMMA de diferente concentración en acetato de etilo (AcEt), a 25°C, todas las muestras menos la F presentan un factor de forma próximo a la unidad (ver apartado 2.4.3) por lo que a partir de la determinación de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de la concentración de polímero,  $c$ , se ha podido obtener  $M_w$  y  $A_2$  para cada una de ellas. En la Figura 4.1 se han presentado los valores de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$  para estas muestras. Para la muestra F fue necesario, sin embargo, estudiar la variación de  $Kc/\Delta R_\theta$  para cada concentración con el ángulo de observación,  $\theta$ , y sobre estos datos - realizar las extrapolaciones a  $c=0$  y  $\theta=0$  para llegar al conocimiento de  $M_w$ .

En la Tabla 4.1 aparecen los valores de  $M_w$  obtenidos.

Tabla 4.1.-  $M_w$  de las diferentes muestras de PMMA.

Muestra	$M_w \cdot 10^{-3}$
A	73,4
B	87,5
C	169
D	189
E	232
F	654

Se han determinado así mismo  $M_w$  y  $A_2$ , a 25°C, de la muestra C en AcN, dado que sobre ella se realizarán las medidas de

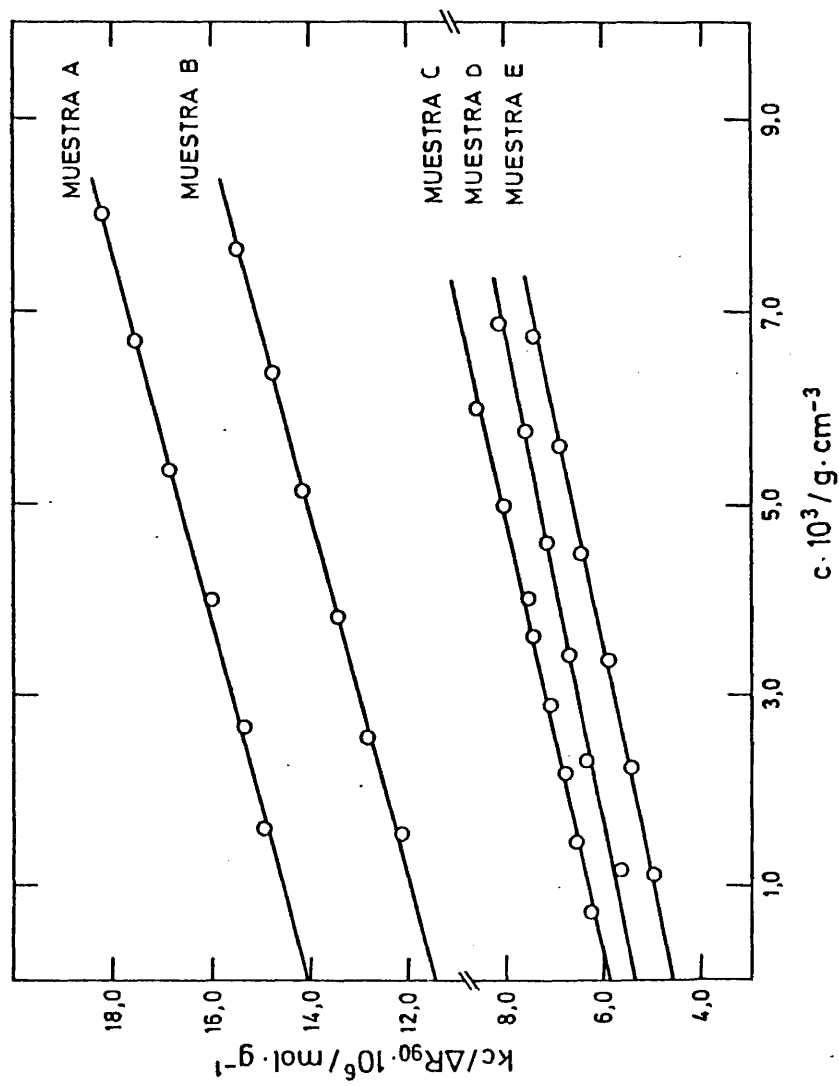


Figura 4.1.-  $Kc/\Delta R_{90}$  en función de la concentración,  $c$ , para diferentes muestras de PMMA en AcEt a  $25^\circ\text{C}$ .

difusión de luz en las mezclas AcN + n-alcoholes. En la Figura 4.2 se recoge la variación de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$ , para las diferentes disoluciones de PMMA en AcN, y en la Tabla 4.2 se comparan los valores de  $M_w$  y  $A_2$  a  $25^\circ\text{C}$  de esta muestra en AcEt y AcN.

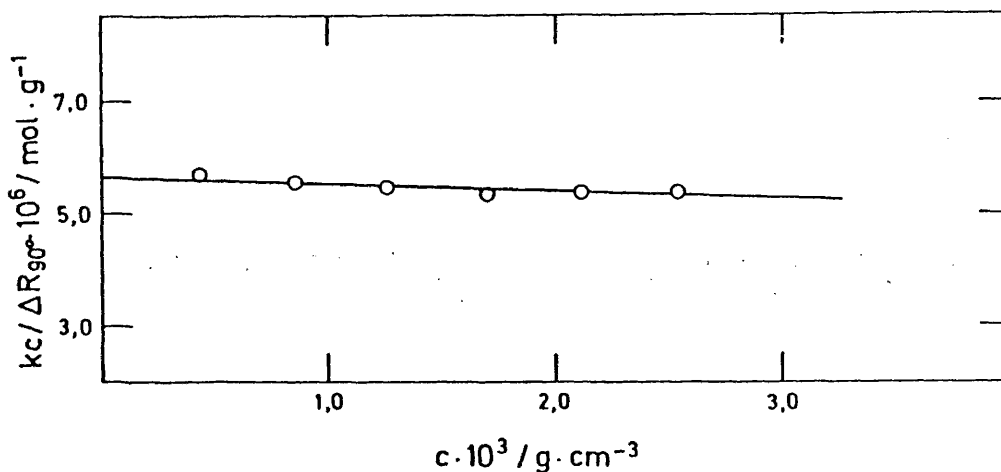


Figura 4.2.-  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$  para la muestra C de PMMA en AcN a  $25^\circ\text{C}$ .

Tabla 4.2.-  $M_w$  y  $A_2$  de la muestra C en AcEt y AcN a  $25^\circ\text{C}$

Disolvente	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4 / \text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mol}$
AcEt	169	2,19
AcN	172	-0,99

Como puede verse a través de los valores de  $A_2$ , el AcN es mal disolvente para el PMMA encontrándose el polímero en este disolvente a  $25^\circ\text{C}$  por debajo de su temperatura  $\theta$ , esto nos ha obligado a trabajar siempre con este disolvente a concentraciones de polímero muy pequeñas, por lo que tanto las medidas de viscosidad como de difusión de luz se verán afectadas de mayor error, no obstante el acuerdo entre los valores de  $M_w$  obtenidos.



nidos en AcEt y en AcN es prueba de la bondad de las mismas. - En los cálculos en que intervenga el valor de  $M_w$  de la muestra C se tomará siempre el correspondiente al promedio de ambas medidas, es decir,  $M_w=170.500$

Se ha determinado la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , de las muestras A, B, D y E utilizadas en el estudio por viscosidad del sistema PMMA/AcN+BuOH, en buenos disolventes como son benceno (Bz) y cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>1</sup> (con el fin de comparar la calidad termodinámica, como disolvente, de la mezcla AcN+BuOH con la de estos dos disolventes), así como en el mal disolvente AcN.

La representación de  $\eta_{sp}/c$  en función de  $c$  para las disoluciones de PMMA en Bz,  $\text{CHCl}_3$  y AcN es lineal a grandes diluciones, sin embargo a partir de una cierta y moderada concentración,  $c'$ , ( $c'$  del orden de  $7 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$ ) se aleja de la linealidad<sup>2</sup>; dicha concentración  $c'$  marca la transición entre el régimen diluido (donde son válidas las extrapolaciones lineales) y un régimen más complejo. Ya ha sido estudiada también la dependencia de  $c'$ , para el PMMA, con la longitud de la cadena del polímero y con la calidad termodinámica del disolvente en muestras de polímero similares a las nuestras en disolventes puros<sup>2</sup>, y la variación de  $c'$  en la mezcla AcN+n-clorobutano con la composición de la mezcla.<sup>2</sup>

En nuestro caso los valores de  $[\eta]$  para el PMMA en Bz,  $\text{CHCl}_3$  y AcN se han obtenido utilizando el método de extrapolación de Schulz-Blaschke ( $\eta_{sp}/c$  vs.  $\eta_{sp}$ ), según se ha descrito en el apartado 2.2.1, en dicha representación se hace igualmente patente la desviación de la linealidad por encima de un cierto valor de  $\eta_{sp}$ , los puntos situados por encima de dicho valor no se han tomado en consideración en el cálculo de  $[\eta]$ .

En la Figura 4.3 se da la representación de  $\eta_{sp}/c$  en función de  $\eta_{sp}$ , a 25°C, para las muestras A, B y D en uno de los dos buenos disolventes utilizados, en benceno. En ella se han dibujado flechas que indican la separación entre el tramo li-

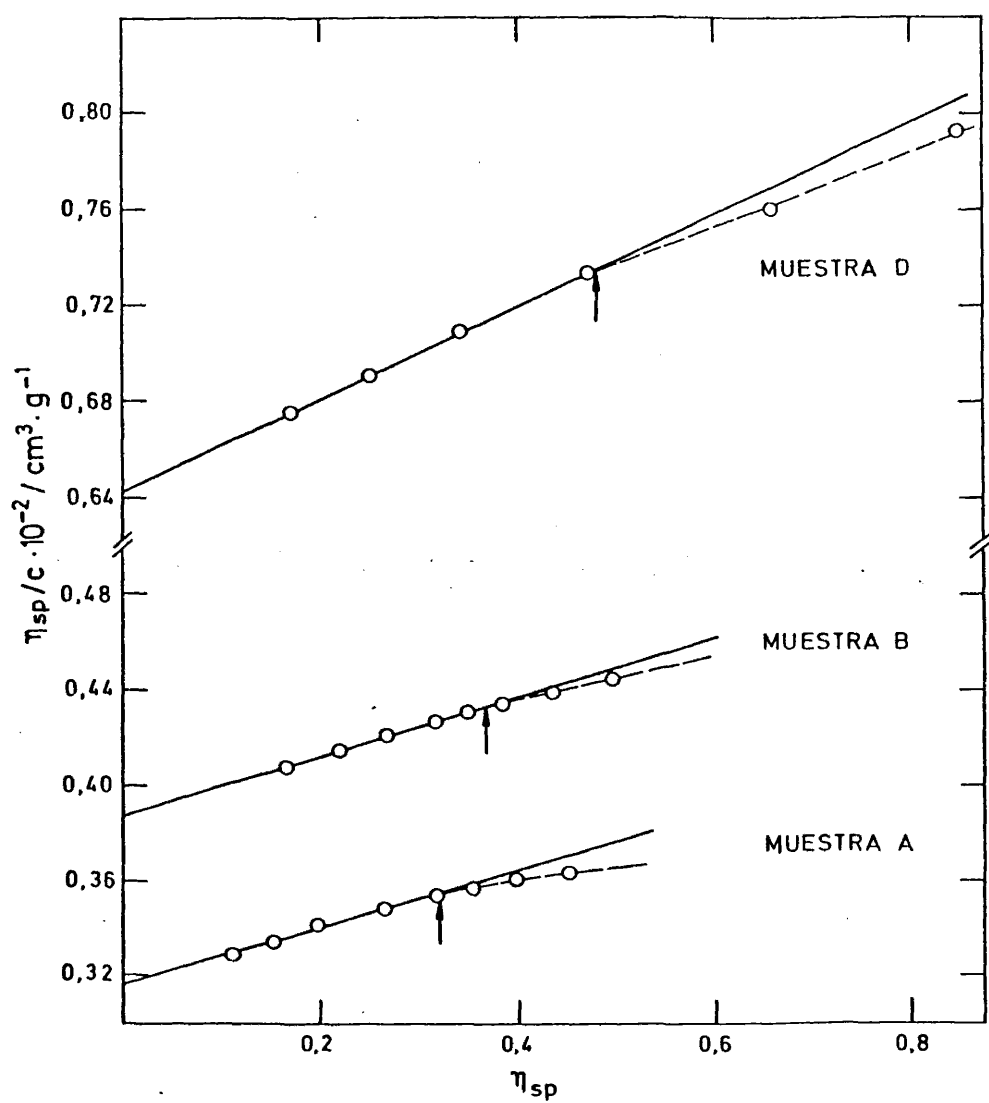


Figura 4.3.- Representación de Schultz-Blaschke,  $\eta_{sp}/c$  vs.  $\eta_{sp}$  para las muestras de PMMA, A, B y D en benceno a 25°C. Se ha indicado con una flecha el paso del tramo lineal (—) al no lineal (---).

neal, único considerado para la obtención de  $[\eta]$  y  $K_s$  y el no lineal.

La representación de  $\eta_{sp}/c$  vs.  $\eta_{sp}$ , a 25°C, para las muestras A, B, D y E disueltas en AcN se da en la Figura 4.4, el rango de concentraciones utilizado ha sido más limitado que en el caso del Bz y  $\text{CHCl}_3$ , como corresponde a la baja calidad disolvente del AcN para el PMMA, que se hace cada vez menor a medida que  $M_w$  aumenta; no se observa desviación de la linealidad en ninguna de las cuatro representaciones, dado que como es ya conocido  $c'$  adopta valores más altos en malos disolventes que en buenos<sup>2</sup> y en nuestras medidas no hemos alcanzado nunca dicho valor en la concentración.

#### 4.2.- Viscosidades intrínsecas y constantes de Schulz-Blaschke del sistema PMMA/AcN+BuOH

La mezcla AcN(1)+BuOH(2) está compuesta por dos malos disolventes del PMMA: el AcN posee una temperatura  $\theta(\theta=48^\circ\text{C})^3$  superior a 25°C, temperatura a la que se han realizado las medidas, el BuOH por su parte dado su carácter de líquido fuertemente autoasociado es peor disolvente que el AcN, hasta tal punto que a 25°C no es posible disolver polímero en cantidad suficiente para poder realizar medidas de viscosidad.

Con objeto de estudiar el comportamiento del PMMA en las mezclas de ambos líquidos se han determinado  $[\eta]$  y  $K_s$ , para cinco muestras de PMMA (A, B, D, E y F) en función de la composición de la mezcla de disolventes.

En la extrapolación de los datos de  $\eta_{sp}/c$  con  $\eta_{sp}$ , se ha encontrado en las mezclas AcN+BuOH el mismo comportamiento que en los disolventes puros: Bz,  $\text{CHCl}_3$  y AcN<sup>2</sup>, es decir, existe una dependencia lineal de  $\eta_{sp}/c$  con  $\eta_{sp}$  hasta alcanzar un cierto valor de  $\eta_{sp}$ , o lo que es lo mismo hasta un cierto valor de la concentración,  $c'$ . En la Figura 4.5 se dan algunos ejemplos de la extrapolación de Schulz-Blaschke para las muestras B, E

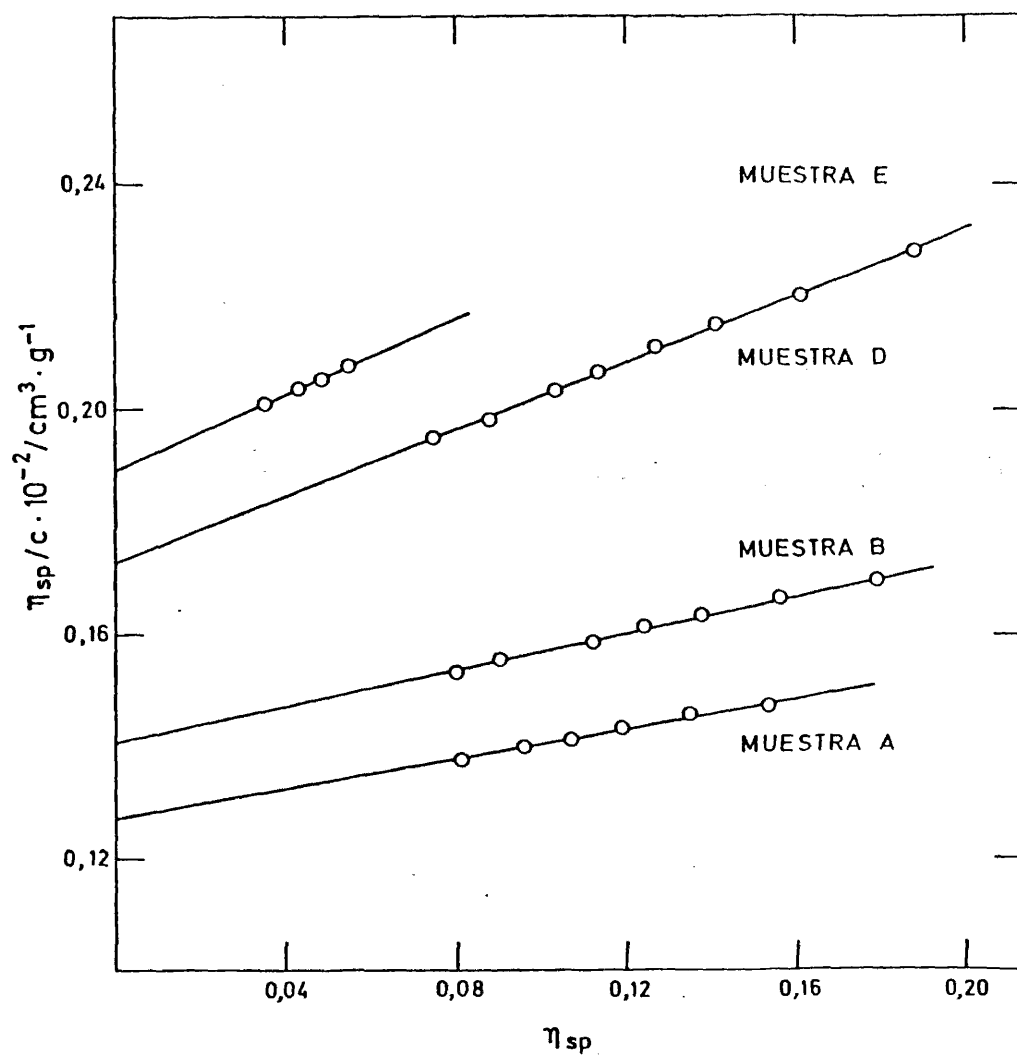


Figura 4.4.- Representación de Schultz-Blaschke,  $\eta_{sp}/c$  vs.  $\eta_{sp}$  para las muestras de PMMA A, B, D y E en AcN a 25°C.

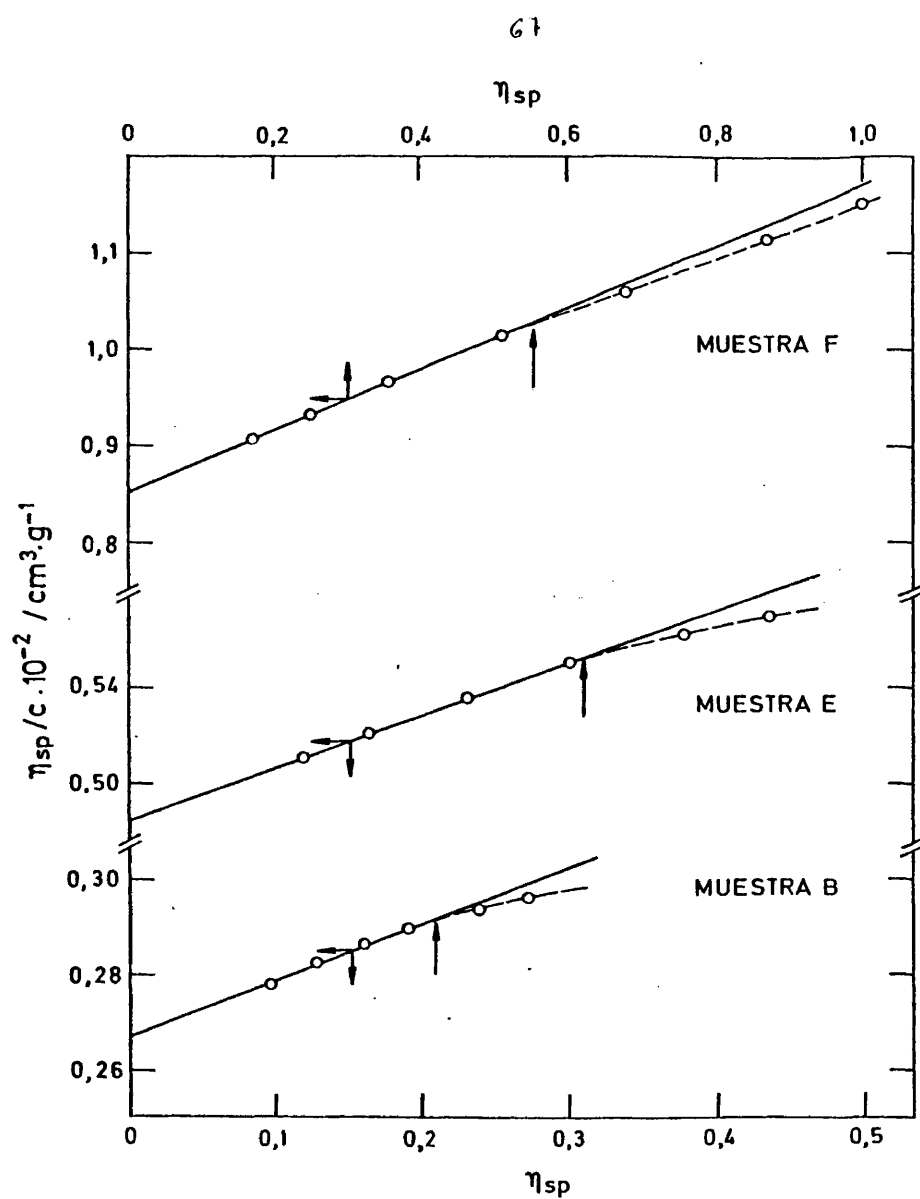


Figura 4.5.- Representación de Schultz-Blaschke  $\eta_{sp}/c$  vs.  $\eta_{sp}$  para las muestras B E y F de PMMA en la mezcla de líquidos AcN (1) + BuOH (2) a  $\phi_1=0,5$ . Se ha indicado con una flecha el paso del tramo lineal (—) al no lineal (---).

y F en la mezcla AcN+BuOH correspondiente a fracción en volumen de AcN,  $\phi_1=0,5$

En la Tabla 4.3 se recogen los valores de  $[\eta]$  y  $K_s$  de las cinco muestras de PMMA en función de la fracción en volumen de AcN en la mezcla,  $\phi_1$ . La representación gráfica de  $[\eta]$  vs.  $\phi_1$  se da en la Figura 4.6. Como se pone de manifiesto el rango de solubilidad del PMMA en esta mezcla está limitado a las composiciones de mezcla comprendidas entre  $\phi_1=1,0$  y  $\phi_1=0,3$  para las muestras A, B y D, mientras que en las muestras E y F no se puede siquiera llegar a alcanzar  $\phi_1=0,3$ , habiendo sido imposible determinar  $[\eta]$  y  $K_s$  en AcN puro para la muestra F dada su escasísima solubilidad en este disolvente a 25°C. La composición a la que se alcanza el máximo en la viscosidad intrínseca es  $\phi_1=0,55$  para las cinco muestras estudiadas. El aumento de  $[\eta]$  en el máximo de la curva  $[\eta]$  vs.  $\phi_1$ , respecto al valor de  $[\eta]$  encontrado en AcN puro,  $[\eta]_0$ , se puede calcular en tanto por ciento,  $\Delta[\eta]$ , a través de la expresión:

$$\Delta[\eta] = \left( \frac{[\eta]_m}{[\eta]_0} - 1 \right) 100 \quad (4.1)$$

donde  $[\eta]_m$  representa la viscosidad en el máximo.

Los resultados de  $\Delta[\eta]\%$  para las cinco muestras de PMMA se dan en la Tabla 4.4. Se observa que el aumento de la viscosidad intrínseca para composiciones intermedias de mezcla es muy acusado; siendo escasas las mezclas de líquidos encontradas en la bibliografía que se comportan de manera similar, cabe citar: PS/acetona+ciclohexano<sup>4-6</sup>, PMMA/AcN+n-clorobutano<sup>7</sup> y PMMA/AcN+acetato de n-amilo<sup>8</sup>.

En la Figura 4.7 se ha representado  $K_s$  en función de  $\phi_1$  en todo el rango de composiciones accesible para las muestras A, B, D, E y F. Los valores de  $K_s$  son sensibles a la modificación en la composición de la mezcla, observándose una variación similar de dicha magnitud en función de  $\phi_1$  para las cinco muestras estudiadas.

Tabla 4.3.- Viscosidad intrínseca y constante de Schulz-Blaschke de diferentes muestras de PMMA en AcN (1) + BuOH (2) a 25°C.

MUESTRA A			MUESTRA B			MUESTRA D			MUESTRA E			MUESTRA F		
$\phi_1$	$[\eta] \cdot 10^{-2}^*$	$K_S$	$\phi_1$	$[\eta] \cdot 10^{-2}^*$	$K_S$	$\phi_1$	$[\eta] \cdot 10^{-2}^*$	$K_S$	$\phi_1$	$[\eta] \cdot 10^{-2}^*$	$K_S$	$\phi_1$	$[\eta] \cdot 10^{-2}^*$	$K_S$
1,00	0,126	1,22	1,00	0,139	1,28	1,00	0,171	1,82	1,00	0,188	1,77	0,950	0,394	0,96
0,901	0,163	0,76	0,900	0,191	0,76	0,851	0,310	0,75	0,907	0,316	0,69	0,851	0,589	0,62
0,800	0,190	0,72	0,802	0,228	0,59	0,800	0,354	0,60	0,802	0,392	0,63	0,800	0,670	0,55
0,701	0,212	0,64	0,702	0,255	0,56	0,751	0,397	0,43	0,700	0,457	0,47	0,700	0,792	0,43
0,604	0,226	0,46	0,604	0,274	0,44	0,642	0,426	0,42	0,603	0,487	0,41	0,600	0,843	0,40
0,503	0,226	0,51	0,503	0,269	0,44	0,613	0,428	0,44	0,553	0,486	0,42	0,553	0,851	0,38
0,404	0,206	0,48	0,405	0,247	0,38	0,582	0,431	0,43	0,505	0,485	0,44	0,504	0,808	0,40
0,330	0,177	0,75	0,353	0,210	0,68	0,552	0,436	0,39	0,404	0,424	0,40	0,388	0,674	0,40
0,303	0,157	0,93	0,300	0,174	1,02	0,504	0,431	0,35	0,323	0,335	0,60	0,350	0,554	0,58
						0,382	0,357	0,43						
						0,322	0,289	0,55						
						0,301	0,226	1,17						

\* en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

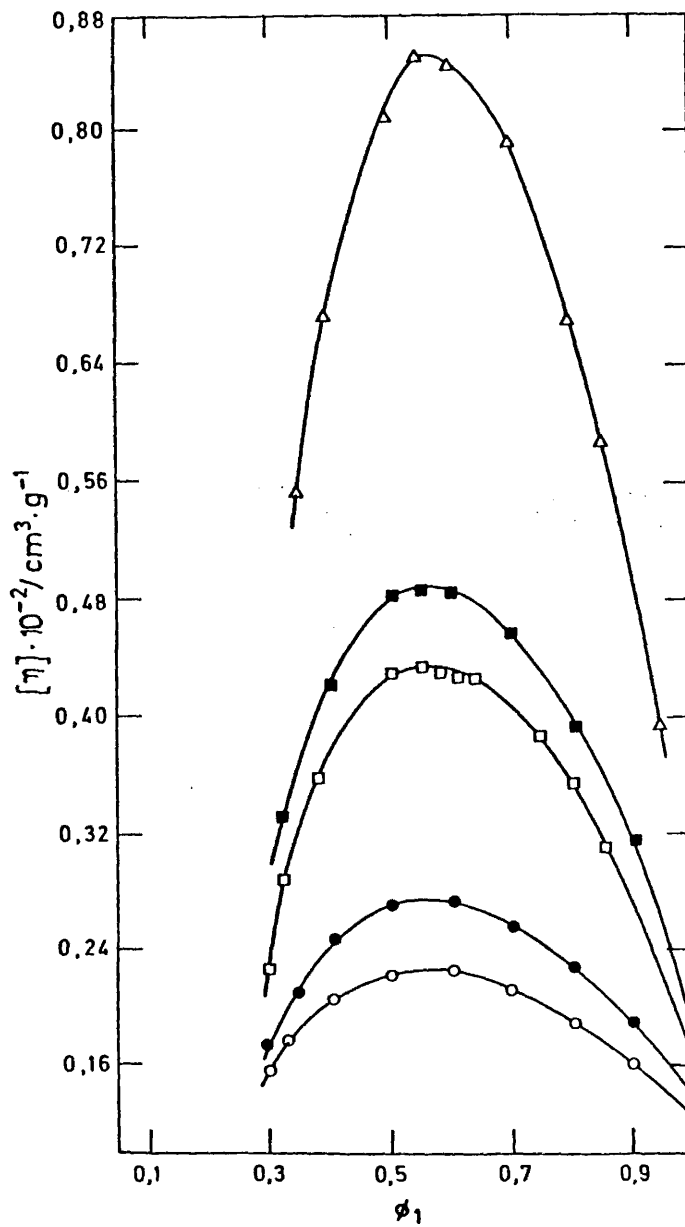


Figura 4.6.- Viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , en función de  $\phi_1$  de diversas muestras de PMMA. (○) Muestra A, (●) Muestra B, (◻) Muestra D, (◼) Muestra E, (△) Muestra F.



Tabla 4.4. - Tanto por ciento de aumento del valor de  $[\eta]$  correspondiente a  $\phi_1=0,55$  respecto al valor de  $[\eta]$  en AcN.

MUESTRA	$\Delta[\eta] \%$
A	79
B	98
D	155
E	160
F	118*

\* hallado respecto a  $\phi_1=0,95$

El máximo encontrado en  $[\eta]$  a  $\phi_1=0,55$  nos indica que a dicha composición la solvatación de los ovillos de polímero es máxima, de tal manera que la mezcla de los dos líquidos se comporta como mejor disolvente que el AcN o el BuOH por separado. De la misma forma los valores positivos de  $\Delta[\eta]$  son concordantes con el valor positivo de  $G^E$  encontrado para la mezcla de líquidos (ver apartado 3.1.2). La mezcla AcN + BuOH es cosolvente para el PMMA según se desprende de las medidas del descenso de la temperatura de separación de fases en función de la composición de la mezcla,  $\phi_1$ ,<sup>9-11</sup>. Como es conocido el efecto cosolvente siempre va asociado a sistemas de líquidos cuya mutua interacción es desfavorable, o lo que es lo mismo, a sistemas con  $G^E > 0$ , y de aquí a la aparición de un máximo en  $[\eta]$  en función de la composición de la mezcla de líquidos. Ahora bien, la aparición de un máximo en  $[\eta]$  no es exclusiva de los sistemas denominados cosolventes, sino que, incluso, sistemas del tipo disolvente-precipitante pueden presentar el mismo comportamiento en cuanto a  $[\eta]$  se refiere<sup>12</sup>. Por ello, la denominación de mezcla cosolvente se puede dar sólo cuando a la temperatura de referencia, partiendo de dos malos disolventes de un polímero, se encuentra una mezcla de ambos en la cual la solvatación del polímero sea

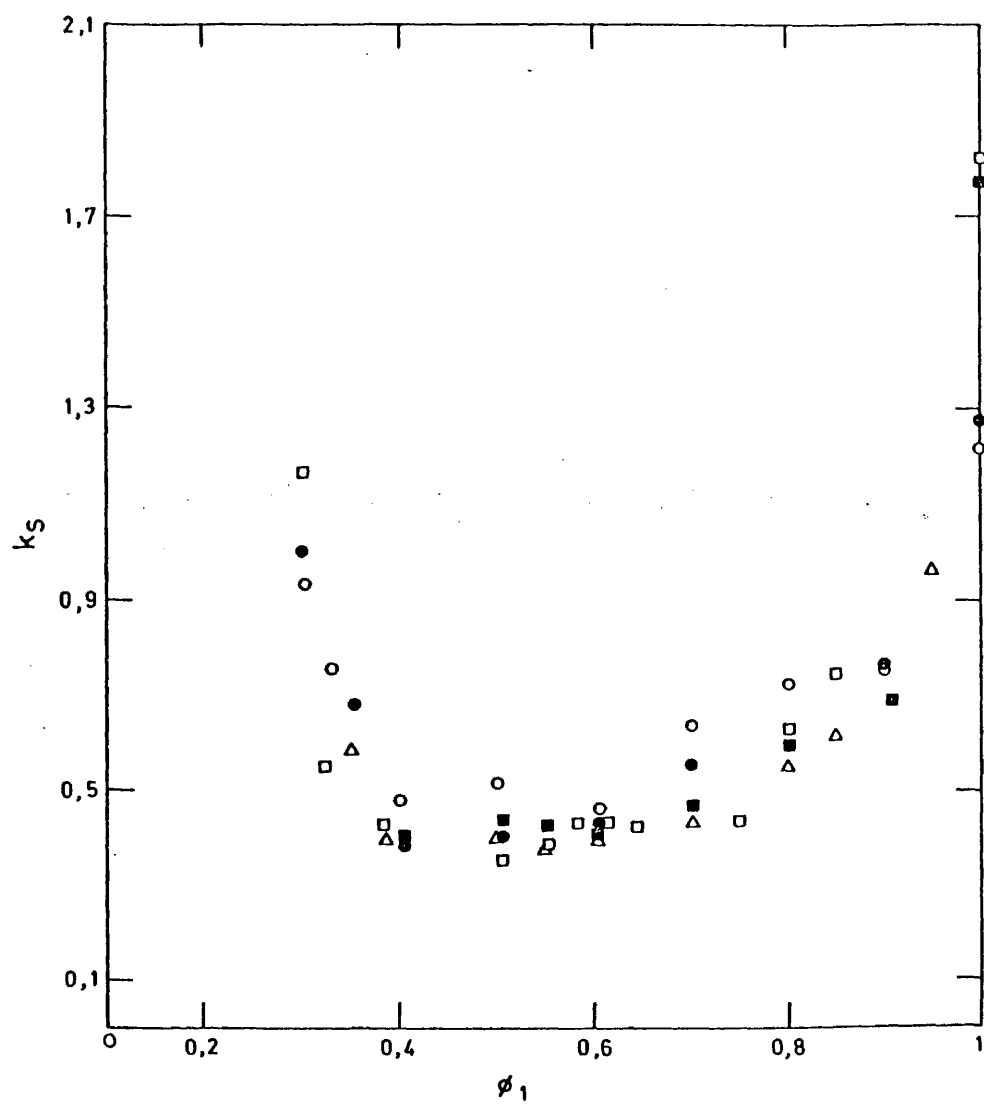


Figura 4.7.- Constante de Schulz-Blachke,  $K_S$ , en función de  $\phi_1$  de diversas muestras de PMMA. ( $\circ$ ) Muestra A, ( $\bullet$ ) Muestra B, ( $\square$ ) Muestra D, ( $\blacksquare$ ) Muestra E, ( $\triangle$ ) Muestra F.

máxima. Aplicándolo a nuestro caso,  $[\eta]$  alcanza un máximo a  $\phi_1 = 0,55$  a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , siendo esta temperatura inferior a las temperaturas  $\theta$  del PMMA en AcN y BuOH.

La variación de  $K_s$  con  $\phi_1$  en el presente sistema, PMMA/ AcN + BuOH, es análoga a la encontrada en los sistemas PMMA/ AcN + ClBu<sup>7</sup> y PMMA/ AcN + AcAm<sup>8</sup>. Se observan valores elevados de  $K_s$  en las composiciones próximas a los extremos,  $\phi_1 = 1$  y  $\phi_1 = 0,3$ , mientras que a composiciones intermedias de la mezcla, coincidentes con aquellas en las que  $[\eta]$  toma valores más elevados,  $K_s$  se mantiene en torno al valor 0,4. Como ya se ha dicho en otra parte de esta memoria (apartado 2.2.1),  $K_H$  siempre adopta valores superiores a  $K_s$ . La variación de  $K_H$  con la calidad del disolvente, tipo de polímero y peso molecular del mismo, ha sido objeto de numerosos trabajos<sup>13-15</sup>; se ha encontrado que en condiciones  $\theta$   $K_H$  adopta valores entre 0,5 y 0,7<sup>15,16</sup> y  $K_s = 0,447^4$ .

Como comprobamos en la Figura 4.7 los valores de  $K_s$  son superiores a éstos a  $\phi_1 = 1,0$  y  $0,3$ , así como a composiciones próximas a las anteriormente citadas, o lo que es lo mismo en las zonas en que  $[\eta]$  adopta valores más bajos que son indicativos de un empobrecimiento de la calidad del disolvente. Elías<sup>17</sup> afirma que valores altos de  $K_s$ , como los aquí encontrados, son indicativos de asociación, es decir, que el polímero se encuentra bajo condiciones en que las interacciones polímero-polímero son favorables (malos disolventes); en estas condiciones los ovillos adoptan conformaciones compactas que son capaces de interpenetrarse entre sí antes de que tenga lugar la separación de fases<sup>18</sup>. Podemos mencionar, además, que el PMMA en disolución presenta una marcada tendencia a asociarse que ha sido estudiada a través de diversas técnicas experimentales<sup>19-22</sup> y que dicha tendencia se hace más acusada en el caso del PMMA heterotáctico, como el aquí utilizado, dada su naturaleza prácticamente estereoregular, como ha sido comprobado tanto en buenos como en malos disolventes<sup>7,23</sup>.

La adición de líquido cosolvente provoca una disminución - de  $K_s$  y  $K_H$  a valores semejantes a los adoptados por ovillos no asociados en buenos disolventes. Por tanto, por simple variación de  $\phi_1$  se pasa de un estado en que los ovillos se encuentran en una conformación más compacta ( $\phi_1=1$  ; 0,3) a una zona - en que los ovillos están expandidos por la acción cosolvente - que destruye la tendencia a la asociación ( $\phi_1=0,9-0,4$ ). Dicha tendencia se puede destruir igualmente por aumento de la temperatura<sup>2</sup>, sin embargo, como en casos anteriores<sup>7,8</sup> el efecto cosolvente es más efectivo a la hora de destruir la asociación - que el aumento de la temperatura<sup>2</sup>.

En la Tabla 4.5 se comparan los valores de  $[\eta]$  y  $K_s$  para la muestra D en benceno y en la mezcla AcN + BuOH de composición -  $\phi_1=0,55$ .  $[\eta]$  presenta en la mezcla un valor más bajo que en benceno, mientras que  $K_s$  alcanza valores comparables en ambos casos, de ello se desprende que si bien la mezcla AcN + BuOH se - comporta como un buen disolvente para el PMMA no llega a igualar al benceno, siendo más bien su poder disolvente equiparable al del acetato de etilo, como se comprobará en el apartado siguiente mediante medidas de difusión de luz.

Tabla 4.5.- Valores de  $[\eta]$  y  $K_s$  para la muestra D de PMMA en benceno y en la mezcla AcN + BuOH ( $\phi_1=0,55$ )

Disolvente	$\eta \cdot 10^{-2}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$K_s$
Benceno	0,643	0,30
AcN+BuOH( $\phi_1=0,55$ )	0,436	0,39

4.3.- Peso molecular y segundo coeficiente del virial aparentes,  $M_w^*$  y  $A_2^*$  del PMMA en las mezclas AcN + alcoholes.

En el apartado 2.4.3 se ha mencionado como a partir

de la medida de la intensidad de la luz difundida por disoluciones de diferente concentración de un polímero en un disolvente único, conocido el  $dn/dc$ , se puede obtener  $M_w$  y  $A_2$ . En el caso de que el polímero se encuentre disuelto en una mezcla de disolventes, surgirá el fenómeno de la adsorción preferencial, debido a la diferente afinidad que el polímero presenta hacia cada uno de los componentes de la mezcla por separado y que conduce a una variación de la composición de la mezcla de disolventes - en las proximidades de la macromolécula. Esto hace que al determinar en una mezcla de disolventes el peso molecular del polímero y el segundo coeficiente del virial se obtengan valores aparentes de estas magnitudes,  $M_w^*$  y  $A_2^*$ . Es obvio, que la relación entre el peso molecular aparente y el verdadero,  $M_w^*/M_w$ , es función de la magnitud de la adsorción preferencial existente en el sistema, por tanto conocida dicha relación y las propiedades ópticas del polímero disuelto en la mezcla de disolventes se puede llegar al conocimiento del parámetro de adsorción preferencial,  $\lambda$ , a través de la expresión:

$$\lambda = \left[ \left( \frac{M_w^*}{M_w} \right)^{1/2} - 1 \right] \frac{dn/dc}{dn/d\phi_1} \quad (4.2)$$

Para llevar a cabo la determinación de  $\lambda$  es necesario conocer por lo tanto  $M_w^*/M_w$  y la variación del índice de refracción de la disolución de polímero en la mezcla de disolventes con la concentración,  $dn/dc$ , y la variación del índice de refracción de la mezcla de disolventes con la composición de la mezcla,  $dn/d\phi$ .

Los valores de  $A_2^*$  obtenidos pueden convertirse en valores del coeficiente del virial verdadero,  $A_2$  mediante la expresión

$$A_2 = A_2^* M_w^*/M_w \quad (4.3)$$

Como se mencionó en el apartado 4.1 el valor del peso molecular verdadero que se ha tomado para la muestra C de PMMA, objeto del estudio por difusión de luz, ha sido el promedio de -

los obtenidos en AcEt y AcN,  $M_w = 170.500$ .

El segundo coeficiente del virial puede relacionarse con la función solvatación total,  $Y$ , que es una medida del poder disolvente de una determinada mezcla, por la expresión:

$$Y = (V_1/\bar{v}_3^2) A_2 F(x) \quad (4.4)$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del componente 1 y  $\bar{v}_3$  el volumen específico del polímero, que en nuestro caso se ha tomado de la bibliografía<sup>1</sup>,  $\bar{v}_3 = 0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y  $F(x)$  es una función del volumen excluido que usualmente se toma igual a la unidad<sup>24,25</sup>.

#### 4.3.1.- Sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2)

En la Figura 4.8 se representan los valores de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de la concentración de polímero, para la muestra C en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) a  $25^\circ\text{C}$ , a distintas composiciones de la mezcla, referidas a la fracción en volumen de AcN,  $\phi_1$ . De la pendiente y la ordenada en el origen de estas representaciones se ha obtenido a través de la expresión (2.13) aplicada para el caso de polímeros disueltos en mezclas de disolventes,  $A_2^*$  y  $M_w^*$ , respectivamente, en función de  $\phi_1$ , que se recogen en la Tabla 4.6.

Los valores de la variación del índice de refracción de la mezcla de disolventes con la composición de la misma,  $dn/d\phi_1$ , se dieron en el apartado 3.1.2, y los de variación del índice de refracción de la disolución con la concentración,  $dn/dc$  del PMMA a  $25^\circ\text{C}$  y  $546,1 \text{ nm}$  se dan en la Tabla 4.6, observándose una curvatura de dicha magnitud en función de  $\phi_1$ .

Con todos estos datos y las expresiones (4.2) a (4.4) se ha calculado  $\lambda$ ,  $A_2$  e  $Y$  en función de  $\phi_1$ , los valores obtenidos aparecen en la Tabla 4.6.

En la Figura 4.9 se da la representación de  $\lambda$  y la relación  $M_w^*/M_w$  en función de  $\phi_1$ , dicha relación cambia al pasar

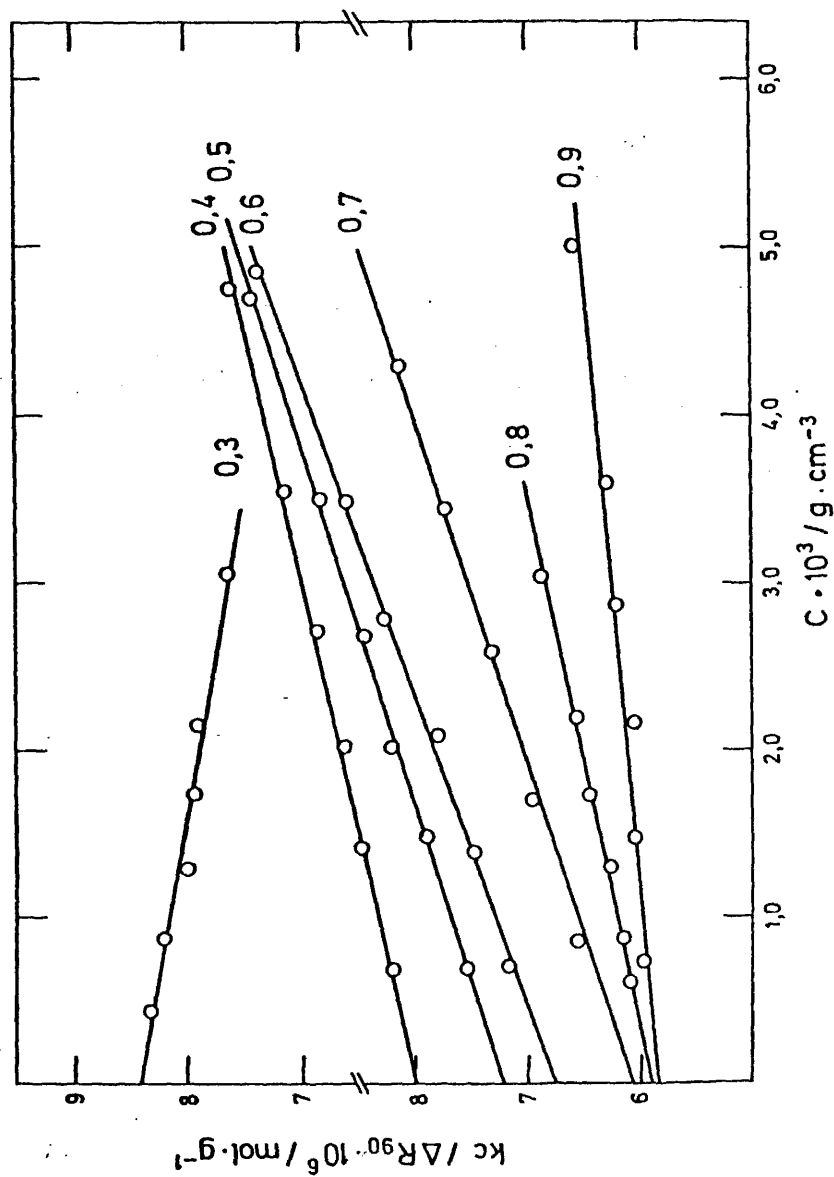


Figura 4.8.-  $Kc / \Delta R_{90}$  en función de  $c$  para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2) a diferentes composiciones de mezcla  $\phi_1$ .

Tabla 4.6.-  $dn/dc$ , peso molecular aparente ( $M_w^*$ ), segundo coeficiente del virial aparente ( $A_2^*$ ) y verdadero ( $A_2$ ), solvatación total ( $Y$ ) y adsorción preferencial ( $\lambda$ ) para el PMMA en AcN(1) + BuOH(2).

$\phi_1$	$dn/dc$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$M_w^* \cdot 10^{-3}$	$A_2^* \cdot 10^4$ $g^2 \cdot cm \cdot mol$	$A_2 \cdot 10^4$ $g^2 \cdot cm \cdot mol$	$Y$	$\lambda$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
1,	0,1340	172	-0,97	-0,97	-0,0078	0
0,9	0,1323	168	0,53	0,53	0,0043	0,020
0,8	0,1291	167	1,51	1,48	0,0119	0,027
0,7	0,1260	161	2,35	2,24	0,0181	0,063
0,6	0,1237	145	2,59	2,22	0,0179	0,172
0,5	0,1181	138	2,30	1,87	0,0151	0,212
0,4	0,1125	124	1,70	1,25	0,0101	0,292
0,3	0,1072	117	-1,28	-0,89	-0,0071	0,317



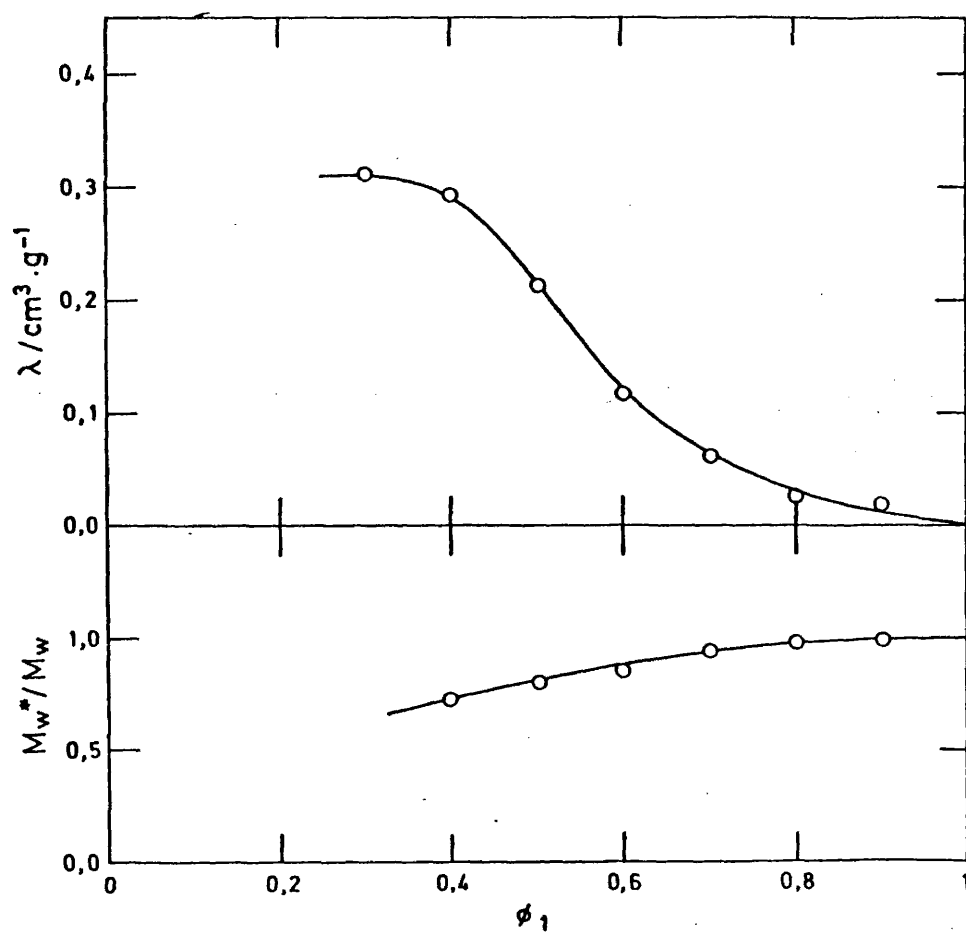


Figura 4.9.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , y relación  $M_w^*/M_w$ , en función de  $\phi_1$  para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2)

de  $\phi_1=1$  a  $\phi_1=0,3$  aproximadamente un 68%. En todo el rango de composiciones se adsorbe selectivamente el AcN y la adsorción llega a ser importante para mezclas ricas en el segundo componente, BuOH.

En la Figura 4.10 se han representado  $A_2$  y  $A_2^*$  en función de  $\phi_1$ , como vemos  $A_2$  y por lo tanto  $\gamma$  presentan un máximo a la composición  $\phi_1 \approx 0,6$ , como era de esperar dado el carácter cosolvente de la mezcla.

Para  $\phi_1=1$  y  $\phi_1=0,3$  el sistema se encuentra por debajo de condiciones  $\theta$  ya que  $A_2$  presenta valores negativos. A  $\phi_1=0,93$  y  $\phi_1=0,34$   $A_2$  se anula lo que nos revela la existencia de dos mezclas  $\theta$  para el sistema. En el máximo  $A_2$  adopta valores similares a los encontrados para esta muestra en AcEt (ver Tabla 4.2), esto supone una confirmación más del carácter cosolvente de la mezcla AcN(1) + BuOH(2).

A partir de los datos de  $\lambda$  en función de  $\phi_1$  se ha podido calcular el número de moléculas de disolvente 1 adsorbido en exceso en las proximidades de la cadena,  $\gamma_1$ , por unidad monomérica de masa M, mediante la expresión

$$\gamma_1 = \frac{\lambda M}{V_1} \quad (4.5)$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del componente 1.

Y por consiguiente se puede saber el número de moléculas de componente 2,  $\gamma_2$ , que se han desplazado, haciendo uso de<sup>26-27</sup>

$$\gamma_1 V_1 = \gamma_2 V_2 \quad (4.6)$$

donde  $V_2$  es el volumen molar del componente 2.

La expresión (4.6) lleva implícita que no existen cambios de volumen al variar la composición en la vecindad de la cadena de polímero. A través de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y el número de moléculas

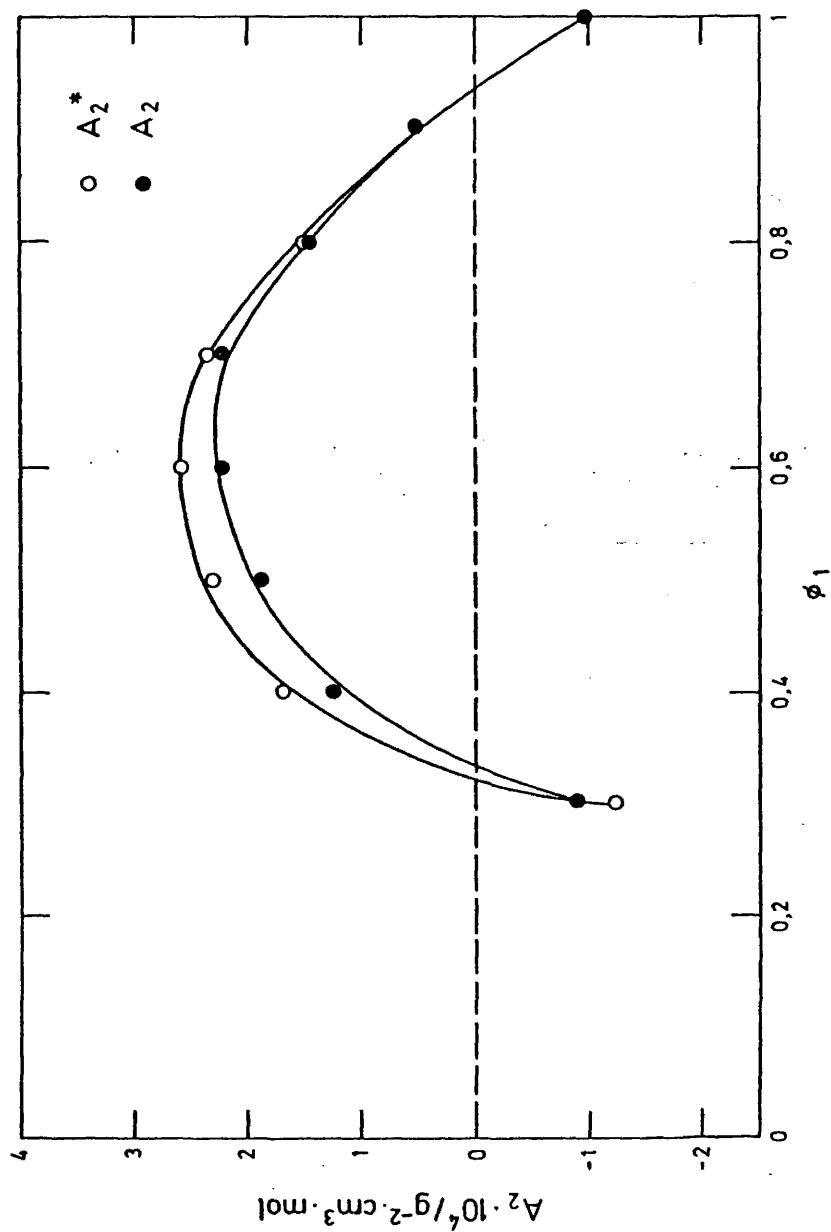


Figura 4.10.- Segundo coeficiente del virial verdadero,  $A_2$ , y aparente,  $A_2^*$ , en función de  $\phi_1$  en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2).

las de disolvente por unidad repetitiva de la cadena,  $Z$ , se puede llegar a conocer la fracción molar de componente 1 en la mezcla de disolventes en la proximidad de la cadena de polímero

$$x_1' = \frac{Zx_1 + \gamma_1}{Z + \gamma_1 + \gamma_2} \quad (4.7)$$

donde  $x_1$  es la fracción molar de componente 1 en la mezcla global. El valor de  $Z$  tomado es  $3,5^{28}$ . El cálculo de  $x_1'$  conlleva la suposición de que la adsorción preferencial sólo concierne al disolvente que se encuentra en las vecindades de la cadena de polímero, es decir que la adsorción preferencial ocurre en la primera capa de solvatación de la cadena macromolecular<sup>29,30</sup>.

En las Figuras 4.11 y 4.12 se dan las representaciones de  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $x_1'$ . De ellas se puede deducir que la composición  $x_1'$  difiere de  $x_1$  como máximo en un 30% y que se adsorben como máximo 6 moléculas de AcN por cada 10 unidades monoméricas.

#### 4.3.2.- Sistema PMMA/ AcN(1) + PrOH(2)

En la Figura 4.13 se representan los valores de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$ , para la muestra C en la mezcla AcN(1) + PrOH(2) a  $25^\circ\text{C}$ , a distintas composiciones de la mezcla,  $\phi_1$ .

Al igual que para el sistema anterior se han calculado  $M_W^*$  y  $A_2^*$  que se recogen en la Tabla 4.7, con las expresiones (4.2) a (4.4), los datos de  $dn/d\phi_1$  vs.  $\phi_1$  que aparecen en el apartado 3.1.2 y los de  $dn/dc$ , que se dan en la misma Tabla y que presentan, al igual que para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2), una ligera curvatura en función de  $\phi_1$ ; se han calculado  $\lambda$ ,  $A_2$  e  $Y$ . Los valores de dichas magnitudes en función de  $\phi_1$  figuran en la Tabla 4.7. En las Figuras 4.14 y 4.15 se representan  $\lambda$ ,  $M_W^*/M_W$ ,  $A_2$  y  $A_2^*$ .

La sustitución del BuOH por el PrOH no parece afectar a las interacciones polímero-disolvente, puesto que el segundo

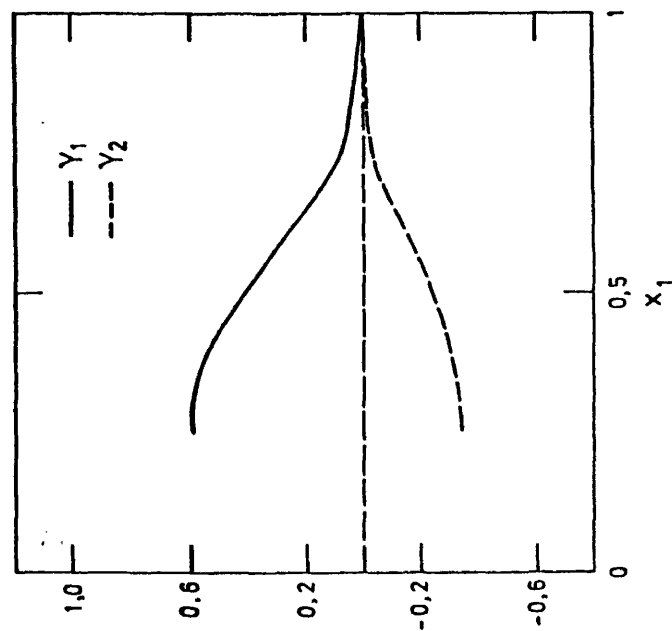


Figura 4.11.- Número de moléculas de componente  $i$  adsorbidas en exceso respecto a la mezcla exterior al ovillo por unidad monomérica en función de  $\phi_1$  para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2).

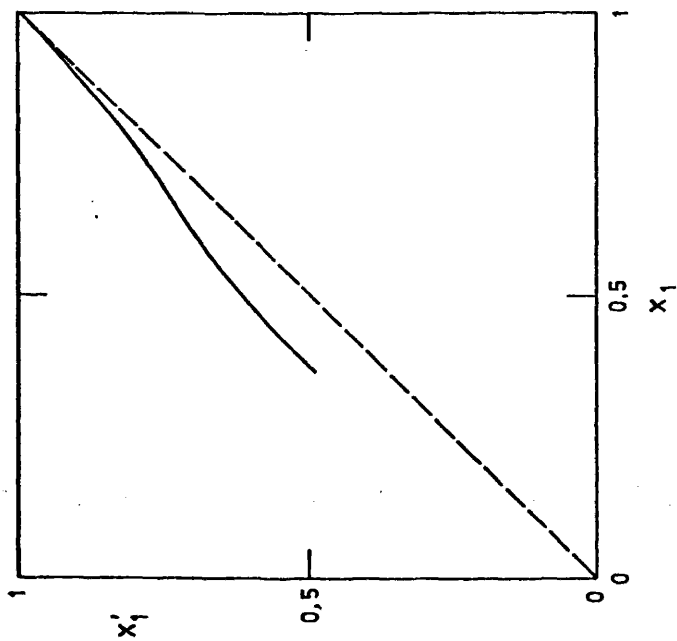


Figura 4.12.- Fracción molar de componente 1 en la mezcla de disolventes de la primera capa de solvatación,  $x'_1$ , en función de la composición global de la mezcla AcN(1) + BuOH(2),  $x_1$ .

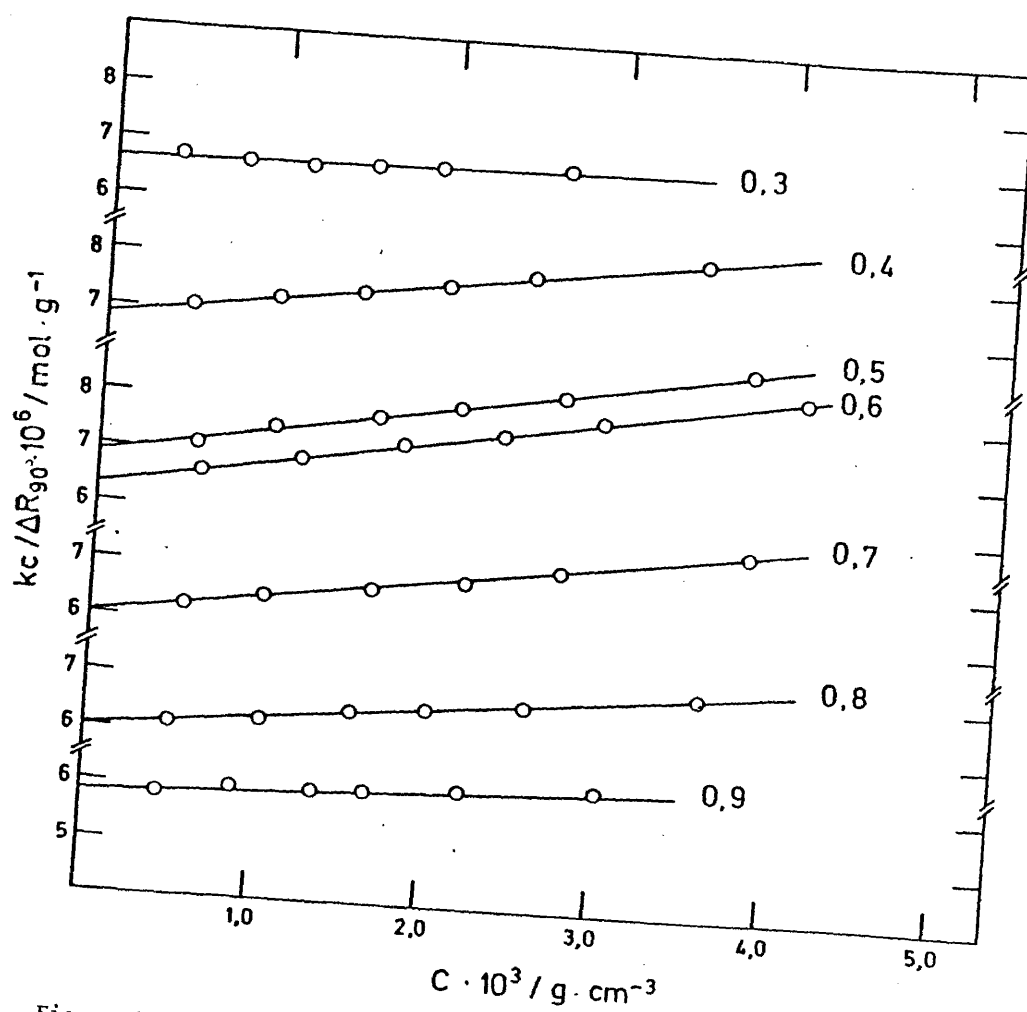


Figura 4.13.-  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$  para el sistema PMMA / AcN(1) + PrOH(2) a diferentes composiciones de mezcla,  $\phi_1$ .

Tabla 4.7.-  $dn/dc$ , peso molecular aparente ( $M_w^*$ ), segundo coeficiente del virial aparente ( $A_2^*$ ) y verdadero ( $A_2$ ), solvatación total ( $Y$ ) y adsorción preferencial ( $\lambda$ ) para el PMMA en AcN(1) + ProH(2).

$\phi_1$	$dn/dc$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$M_w^* \cdot 10^{-3}$	$A_2^* \cdot 10^4$ $g^{-2} \cdot cm^3 \cdot mol$	$A_2 \cdot 10^4$ $g^{-2} \cdot cm^3 \cdot mol$	$Y$	$\lambda$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
1,	0,1340	172	-0,97	-0,97	-0,0078	0
0,9	0,1334	170	0,60	0,60	0,0049	0,005
0,8	0,1339	166	1,34	1,32	0,0106	0,045
0,7	0,1293	164	2,07	2,01	0,0162	0,057
0,6	0,1272	156	2,42	2,30	0,0186	0,129
0,5	0,1252	145	2,52	2,16	0,0174	0,231
0,4	0,1191	145	1,93	1,66	0,0134	0,222
0,3	0,1136	151	0,18	0,16	0,0013	0,161

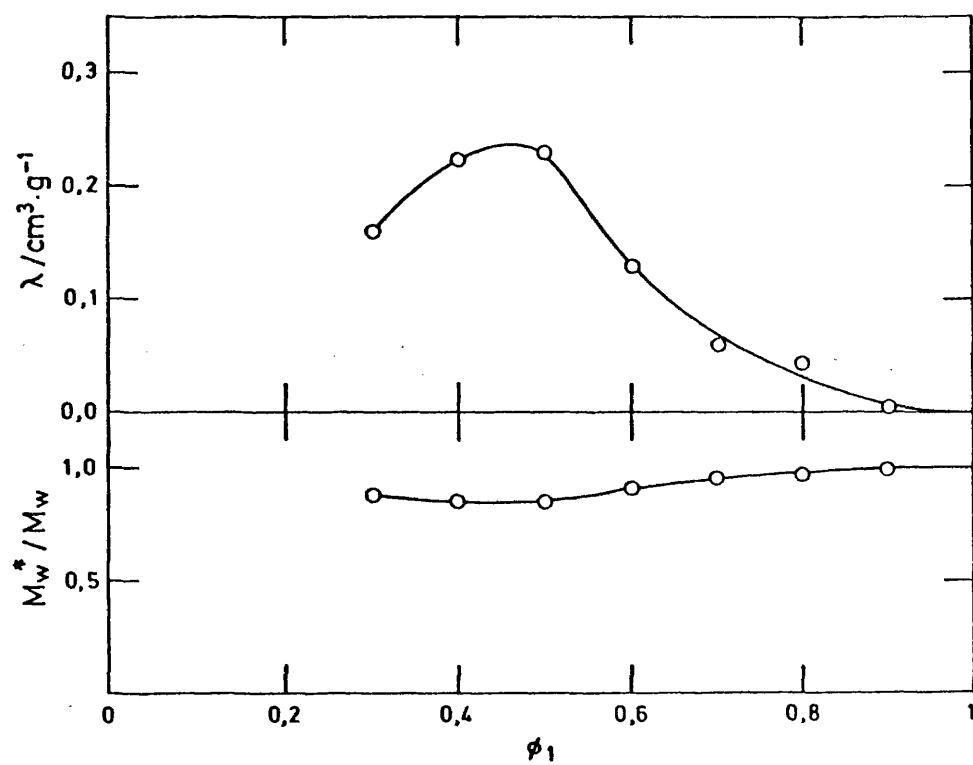


Figura 4.14.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , y relación  $M_w^*/M_w$  en función de  $\phi_1$ , para el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2)



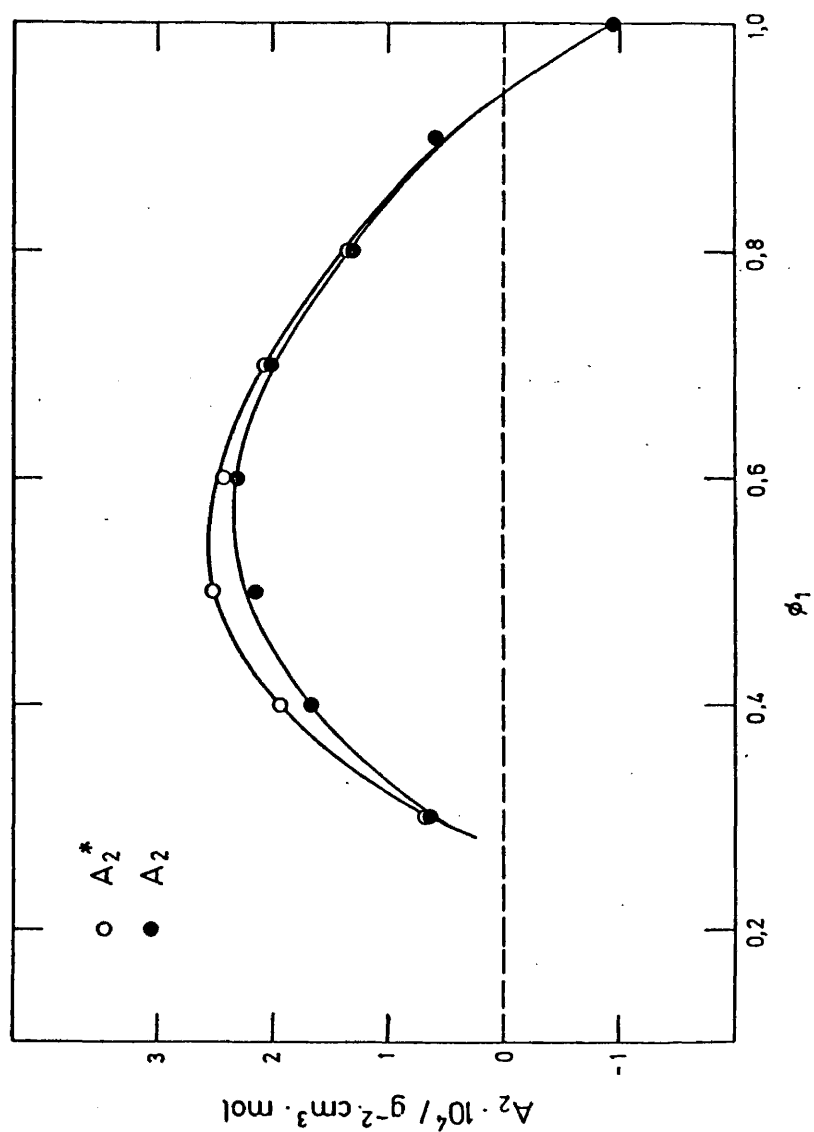


Figura 4.15.- Segundo coeficiente del Virial aparente,  $A_2^*$ , y verdadero,  $A_2$ , en función de  $\phi_1$  en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2).

coeficiente del virial alcanza un máximo a  $\phi_1=0,55$  comparable - al alcanzado en la mezcla AcN(1) + BuOH(2), el rango de solubilidad es, al igual que en el sistema anterior de  $\phi_1=1,0$  a  $\phi_1=0,3$ , ahora bien, a la composición  $\phi_1=0,3$  el sistema no llega a estar por debajo de condiciones  $\theta$ , si bien se encuentra muy - próximo a ellas dado el bajo valor que alcanza  $A_2$ ; a  $\phi_1=0,93$   $A_2$  se anula lo que nos confirma que esta composición corresponde a una mezcla  $\theta$ . La función de solvatación total  $Y$  presenta el mismo comportamiento que  $A_2$  alcanzando el valor máximo a  $\phi_1=0,55$ .

Sin embargo, la adsorción preferencial si se diferencia de la encontrada en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2), aunque el AcN puede decirse que sigue siendo adsorbido preferencialmente en todo el rango de composición, existe un intervalo -  $\phi_1=1$  a  $\phi_1=0,9$  en que la adsorción preferencial es prácticamente nula no siendo adsorbido preferencialmente ni el AcN ni el PrOH y si bien en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2) el AcN va siendo adsorbido cada vez en mayor proporción a medida que se enriquece la mezcla en BuOH, en el sistema PMMA/AcN(1) + PrOH(2) se - llega a alcanzar un máximo en el valor de  $\lambda$  para  $\phi_1=0,5$ , siendo este valor máximo inferior al valor más elevado encontrado en - la mezcla AcN (1) + BuOH (2).

La interacción PrOH-PMMA se ve impedida dada la estructura fuertemente autoasociada de este líquido si cabe mayor que la del BuOH, no obstante la acción conjunta del AcN y PrOH llega a ser tan efectiva como la del AcN y el BuOH, alcanzándose un poder disolvente similar como se puede comprobar de la - comparación de los valores máximos de  $A_2$  e  $Y$  en ambos sistemas.

Al igual que la mezcla AcN + BuOH, la AcN + PrOH se - comporta como una efectiva mezcla cosolvente para el PMMA.

Se han calculado, de la misma manera que en el apartado 4.3.1,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $x_1'$ , los resultados se muestran en las Figuras 4.16 y 4.17. En concordancia con los valores más bajos de  $\lambda$  en este sistema, la máxima variación encontrada entre  $x_1$  y  $x_1'$  - es del 16% y como máximo son adsorbidas preferencialmente cua-

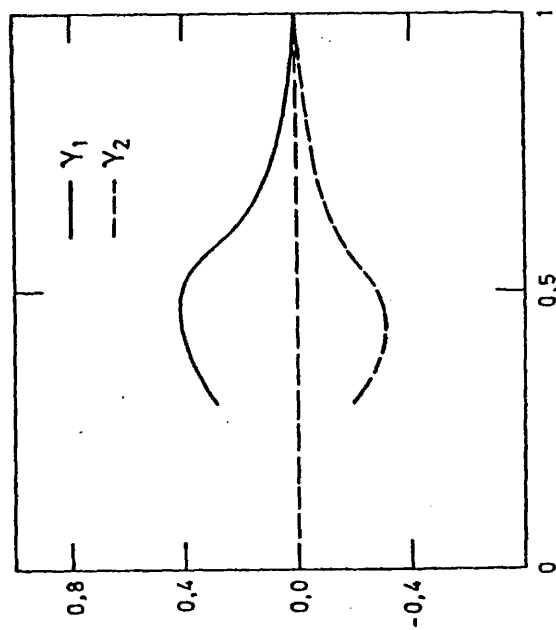


Figura 4.16.- Número de moléculas de componente  $i$  adsorbidas en exceso respecto a la mezcla que rodea al ovillo por unidad monómera en función de  $\phi_1$  para el sistema PMMA/AcN(1) + PrOH(2).

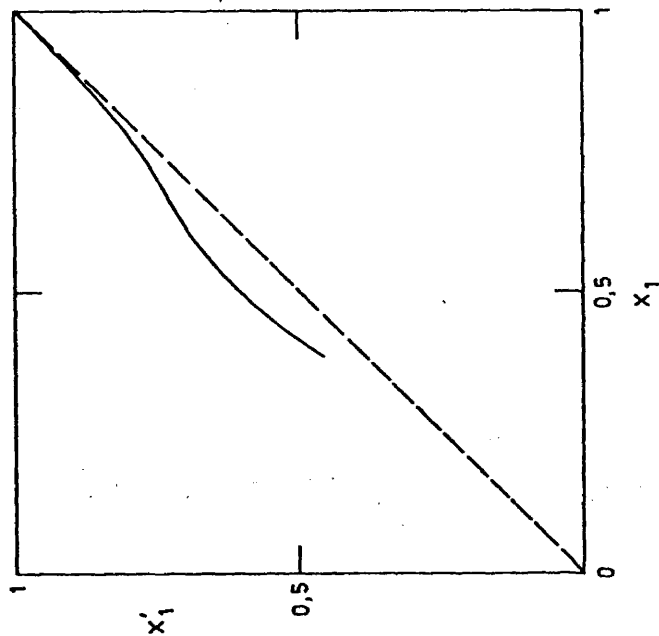


Figura 4.17.- Fracción molar de componente 1 en la mezcla de disolventes de la primera capa de solvatación del polímero  $x_1'$ , en función de la composición global de la mezcla AcN(1) + PrOH(2),  $x_1$ .

tro moléculas de AcN por cada 10 unidades monoméricas.

#### 4.3.3.- Sistema PMMA/AcN(2) + MeOH (1)

En la Figura 4.18 se representan los valores de  $Kc/\Delta R_{90^\circ}$  en función de  $c$ , para la mezcla AcN(2)+MeOH(1) a  $25^\circ\text{C}$ , a distintas composiciones de la mezcla,  $\phi_1$ . Dada la naturaleza del sistema el rango de concentraciones de polímero utilizado ha sido inferior que en los dos sistemas anteriores. A partir de estos datos se han obtenido  $M_w^*$  y  $A_2^*$  en función de  $\phi_1$ , que se incluyen en la Tabla 4.8. La variación del  $dn/dc$  con  $\phi_1$  se da así mismo en la Tabla 4.8, observándose un aumento progresivo de esta magnitud al ir enriqueciendo en alcohol la mezcla, al contrario que en los dos casos anteriores en que el  $dn/dc$  disminuía al aumentar el contenido en alcohol, si bien mantiene el mismo hábito curvado.

En la Figura 4.19 se muestra la variación del  $dn/d\phi_1$  con  $\phi_1$ ; la dependencia lineal ha permitido ajustar los datos en la expresión:

$$\frac{dn}{d\phi_1} = -8,70 \cdot 10^{-3} - 1,30 \cdot 10^{-2} \phi_1 \quad (4.8)$$

Se han calculado  $\lambda$ ,  $A_2$  e  $Y$  como en los apartados 4.3.1 y 4.3.2; en este caso  $\lambda$  representa el exceso de volumen de MeOH adsorbido dentro del ovillo por gramo de polímero. Los valores de dichas magnitudes se recogen en la Tabla 4.8. En las Figuras 4.20 y 4.21 se da la representación de  $M_w^*/M_w$  y  $\lambda$  y los valores aparentes de  $A_2^*$  y verdadero respectivamente. Observamos sorprendentemente, que el MeOH se adsorbe en el rango de composiciones  $\phi_1=0,0 - 0,5$ , que se ha podido cubrir. Como se observa la relación  $M_w^*/M_w$  se aproxima a la unidad, a diferencia de los otros dos sistemas, en todo el rango de composiciones cubierto, a pesar de que se detecta una fuerte adsorción selectiva del MeOH, ello es debido a que mientras el  $dn/dc$  presenta valores

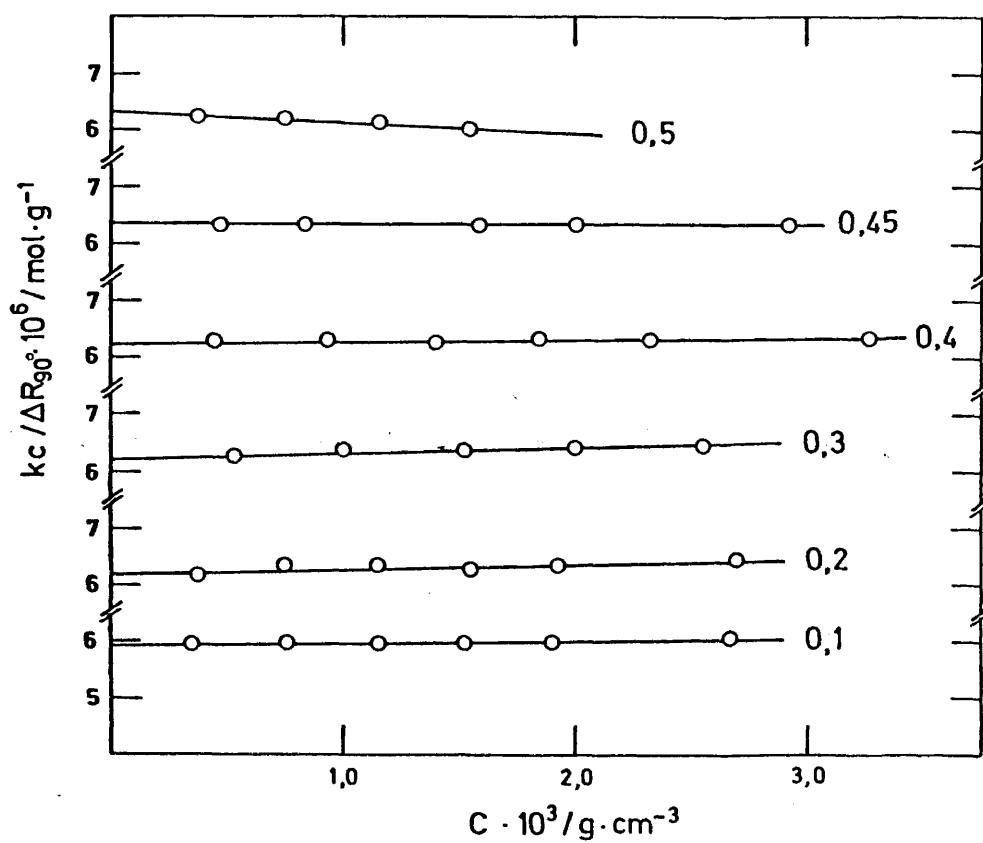


Figura 4.18.-  $Kc/\Delta R_{90}$  en función de  $c$  para el sistema PMMA/  
AcN(2) + MeOH(1).

Tabla 4.8.-  $dn/dc$ , peso molecular aparente( $M_w^*$ ), segundo coeficiente del virial aparente ( $A_2^*$ ) y verdadero( $A_2$ ), solvatación total( $Y$ ) y adsorción preferencial( $\lambda$ ) para el PMMA en AcN(2) + MeOH(1).

$\phi_1$	$dn/dc$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$M_w^* \cdot 10^{-3}$	$A_2^* \cdot 10^4$ $g^{-2} \cdot cm^3 \cdot mol$	$A_2 \cdot 10^4$ $g^{-2} \cdot cm^3 \cdot mol$	$Y \cdot 10^2$	$\lambda$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
0	0,1340	172	-0,97	-0,97	-0,78	0
0,1	0,1373	167	0,006	0,006	0,04	0,146
0,2	0,1403	161	0,037	0,036	0,22	0,355
0,3	0,1427	159	0,039	0,037	0,23	0,372
0,4	0,1447	159	0,010	0,096	0,06	0,361
0,45	0,1460	158	-0,007	-0,007	0,00	0,372
0,5	0,1460	159	-0,058	-0,054	-0,34	0,324

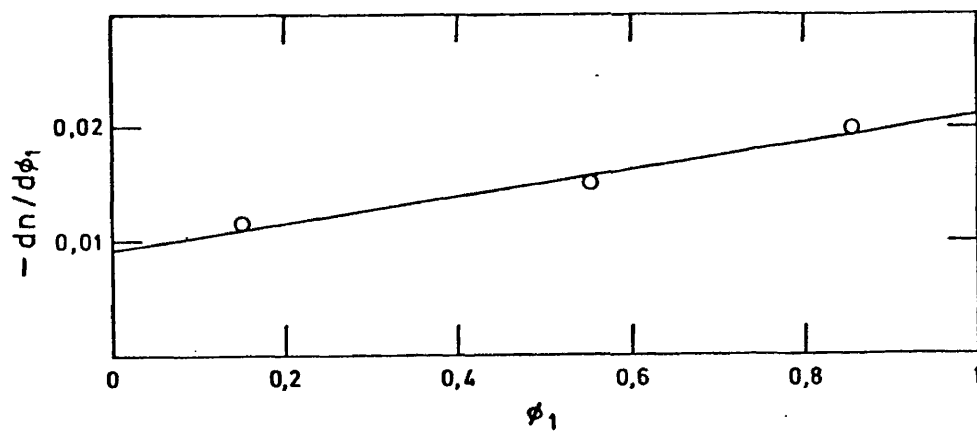


Figura. 4.19.-  $dn/d\phi_1$  en función de  $\phi_1$  para la mezcla AcN(2) + MeOH(1).

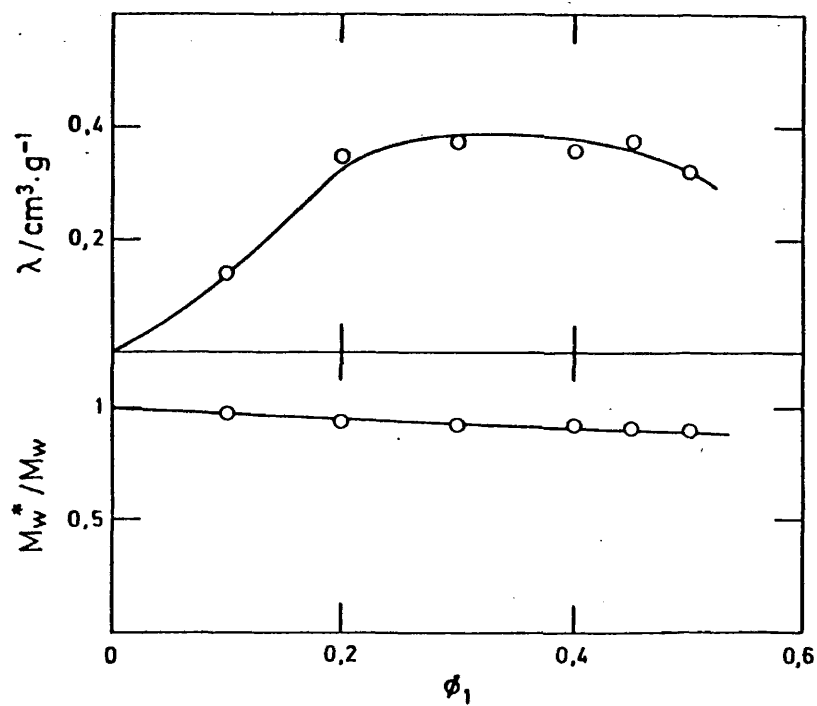


Figura 4.20.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , y relación  $M_w^*/M_w$ , en función de  $\phi_1$ , en el sistema PMMA/AcN(2) + MeOH(1).

qh

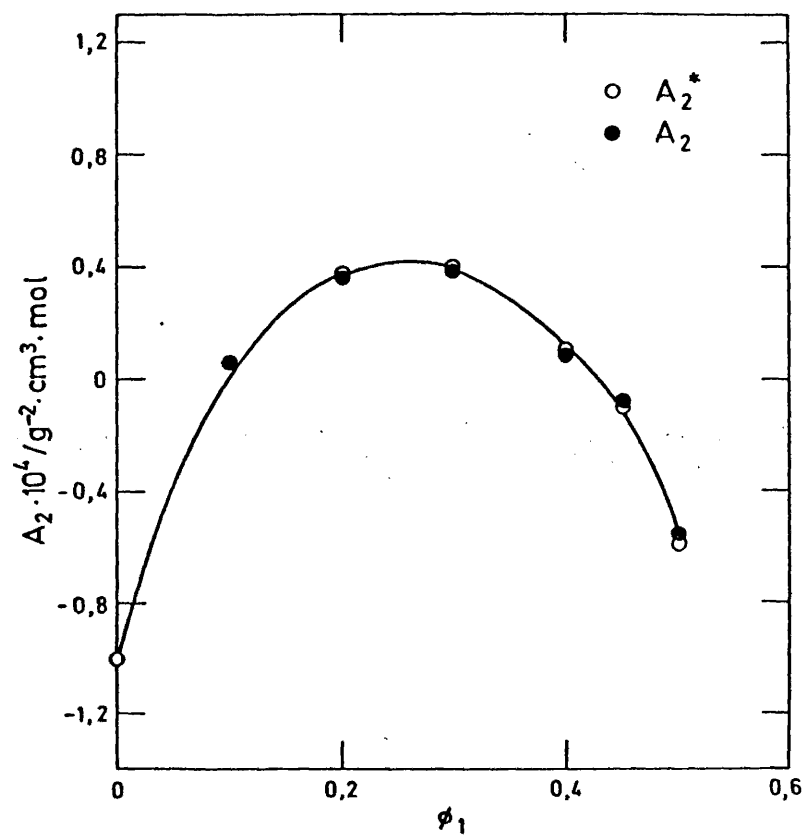


Figura 4.21.- Segundo coeficiente del virial, verdadero,  $A_2$ , y aparente,  $A_2^*$ , en función de  $\phi_1$  en el sistema - PMMA/AcN(2) + MeOH(1).



similares a los obtenidos para los anteriores sistemas, el  $dn/d\phi_2$  es sensiblemente más bajo, esto traerá como consecuencia - que la determinación de  $\lambda$  se vea afectada de un error mayor que en casos precedentes.

La mezcla AcN(2) + MeOH(1) es la que posee menor valor de  $G^E$  de las tres estudiadas, de aquí que la interacción - AcN-MeOH sea menos desfavorable que la AcN-PrOH y AcN-BuOH y - por tanto su contribución al aumento de la solvatación total - sea menor que en los casos anteriores. En base a esto se pueden justificar los valores de  $A_2$  e  $Y$  encontrados para este sistema que, si bien presentan un máximo a  $\phi_1=0,4$  dicho máximo es un orden de magnitud inferior en referencia a los valores encontrados para dichas magnitudes en los dos sistemas anteriores. Así mismo,  $A_2$  e  $Y$  se anulan a  $\phi_1=0,2$  y  $\phi_1=0,42$ , esto indica que el sistema permanece por debajo de condiciones  $\theta$  en intervalos de composición mayores que los encontrados en los casos anteriores.

El MeOH es de los tres alcoholes estudiados el de menor volumen molar, incluso menor que el del AcN, esto unido a que su grupo polar OH puede interaccionar con el grupo C=O - del PMMA, nos induce a pensar que la entrada del MeOH en el ovillo de polímero estaría favorecida, si no fuera por su carácter de líquido fuertemente autoasociado. Ahora bien, en presencia - de AcN la asociación del MeOH se ve disminuida y probablemente en extensión suficiente como para poder justificar que el MeOH se adsorba preferencialmente en todo el rango de composición.

El hecho de que la interacción entre el OH (MeOH) y - el grupo C=O (PMMA) sea favorable, bajo determinadas condiciones, está refrendado por evidencias experimentales: en el sistema PMMA/ $Cl_4C$  + MeOH<sup>31,32</sup>, el MeOH es adsorbido preferencialmente al  $Cl_4C$  en un intervalo de composiciones y en el sistema - PMMA/Bz + MeOH<sup>12</sup> igualmente se encuentra adsorción preferencial de MeOH, en este caso frente a un buen disolvente como el benceno.

La representación de  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  y  $x_1^I$  para este sistema se

da en las Figuras 4.22 y 4.23. Los valores de  $x_1$  y  $x_1'$  difieren como máximo en un 40% y se adsorben del orden de ocho moléculas de MeOH por cada diez unidades monoméricas, preferencialmente.

De los tres sistemas estudiados éste es el que presenta una diferencia más acusada entre los valores de  $x_1$  y  $x_1'$  como corresponde a los valores tan elevados de  $\lambda$  encontrados en él.

#### 4.4.- Equilibrio termodinámico del PMMA reticulado en la mezcla binaria AcN(1) + BuOH(2)

El equilibrio de hinchamiento de una red de polímero en contacto con una mezcla de líquidos estará caracterizado por el hinchamiento total alcanzado por la red en el equilibrio y por la solvatación preferencial.

Estudios sobre el equilibrio de geles hinchados en mezclas de disolventes son escasos en la bibliografía<sup>33-35</sup> y todos ellos se refieren a mezclas formadas por líquidos que se comportan como dos buenos disolventes de la red de polímero<sup>35</sup> o bien como disolvente y precipitante de dicha red<sup>33,34</sup>. Nunca se ha estudiado como se comporta un sistema ternario formado por un polímero entrecruzado y una mezcla de líquidos que actúa como cosolvente. Por ello parece interesante con objeto de ampliar la información obtenida del sistema PMMA/AcN + BuOH realizar un estudio del comportamiento del PMMA entrecruzado en dicha mezcla, que como ya ha sido citado es cosolvente para el PMMA<sup>9-11</sup>, determinando el hinchamiento en el equilibrio y la adsorción preferencial que se podrá comparar con la correspondiente al polímero lineal.

##### 4.4.1.- Hinchamiento de las redes de PMMA en la mezcla AcN(1)+BuOH(2)

Las medidas de hinchamiento de las redes de PMMA en la mezcla AcN(1)+BuOH(2) han sido llevadas a cabo a dos tempera

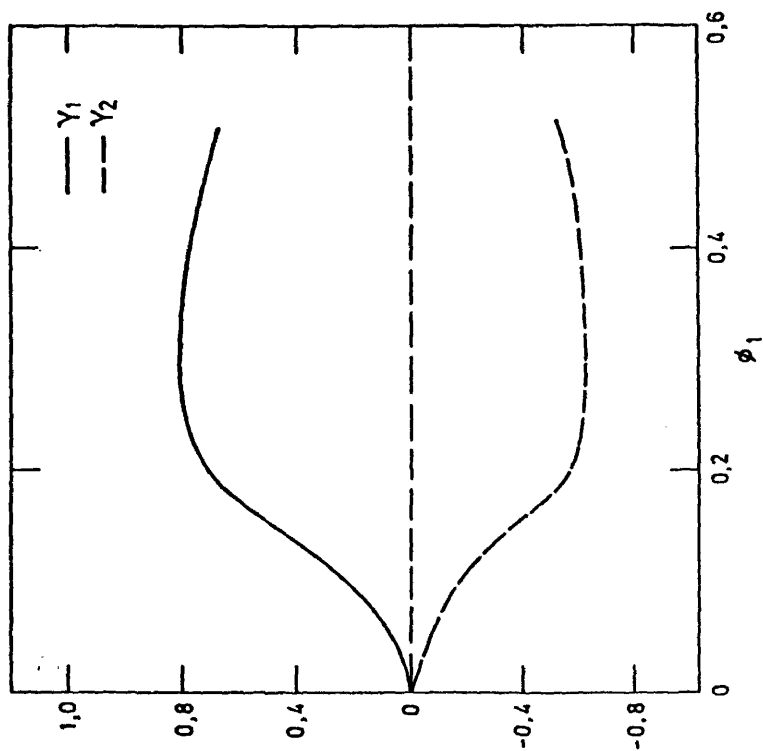


Figura 4.22.- Número de moléculas de componente  $i$  adsorbidas en exceso respecto a la mezcla que rodea al ovillo por unidad monomérica en función de  $\phi_1$  para el sistema PMMA/AcN(2) + MeOH(1).

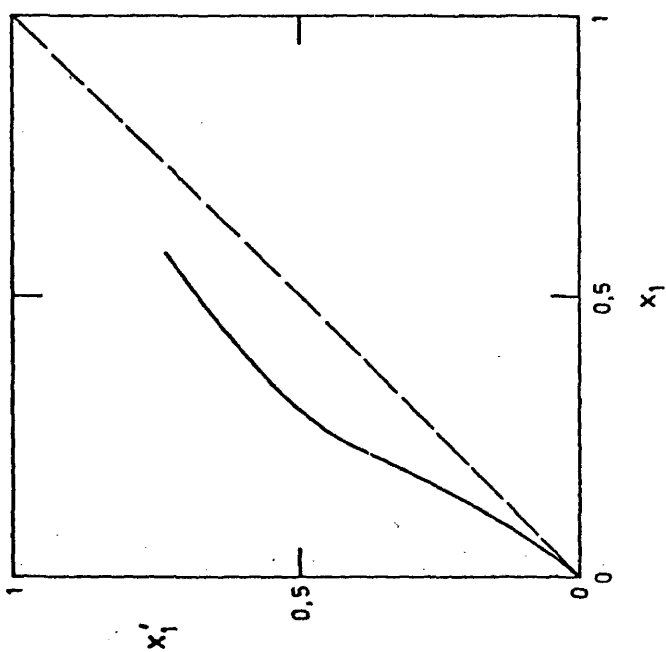


Figura 4.23.- Fracción molar de componente 1 en la mezcla de disolventes de la primera capa de solvatación del polímero  $x'_1$ , en función de la composición global de la mezcla AcN(2) + MeOH(1),  $x_1$ .

turas, 25°C y 49°C, a las cuales se ha obtenido la variación de la fracción en volumen de polímero en el gel en el equilibrio,  $v_3$ , con la fracción en volumen de AcN en la mezcla de líquidos en equilibrio con el gel,  $\phi_1$ , en todo el intervalo de composiciones. Los resultados se recogen en la Tabla 4.9 y la representación gráfica de  $v_3$  vs.  $\phi_1$  a 25°C se da en la Figura 4.24 y a 49°C en la Figura 4.25. Igualmente en ambas Figuras aparecen representados los valores de  $v_3$  a 25°C obtenidos en los disolventes Bz y AcEt, que se muestran a título comparativo.

El comportamiento de la red de PMMA en la mezcla AcN(1)+BuOH(2) es similar al encontrado por medidas de viscosidad y difusión de luz del PMMA lineal en dicha mezcla. A 25°C el BuOH no llega a hinchar de manera apreciable la red de polímero y el AcN presenta un valor de  $v_3$  superior al encontrado para mezclas de composición intermedia ( $\phi_1 > 0,3$ ); al pasar de  $\phi_1 = 1$  a  $\phi_1 = 0$  se ha observado que el equilibrio se alcanza más lentamente a medida que  $\phi_1$  disminuye o lo que es lo mismo a medida que la mezcla es más rica en BuOH. El tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio varía de tres días en AcN puro y mezclas ricas en dicho componente, a ocho días en el caso más desfavorable.  $v_3$  adopta los valores más bajos en el intervalo  $\phi_1 = 0,5-0,7$  en el cual se hallaban también localizados los máximos de  $A_2$  y  $[\eta]$  del PMMA lineal en la mezcla AcN(1)+BuOH(2) a la misma temperatura. Según se enriquece la mezcla en contenido en alcohol, ( $\phi_1 < 0,3$ ),  $v_3$  crece rápidamente, indicándonos el deterioro de la calidad termodinámica de la mezcla, hasta alcanzar el valor  $v_3 = 1$  correspondiente a BuOH puro. La mezcla AcN+BuOH a composiciones intermedias se comporta de manera similar a un buen disolvente, AcEt ( $v_3$  semejantes); mientras que es menos efectiva que el benceno en provocar el hinchamiento de la red. El mismo comportamiento se ha observado en las medidas llevadas a cabo con el PMMA lineal.

A 49°C la variación de  $v_3$  con  $\phi_1$  es muy similar a la encontrada a 25°C. Los componentes puros AcN y BuOH adoptan valores de

Tabla 4.9.- Fracción en volumen de polímero en función de la composición de la mezcla en equilibrio

T = 25°C		T = 49°C	
$\phi_1$	$v_3$	$\phi_1$	$v_3$
1	0,454	1	0,441
0,905	0,425	0,906	0,403
0,900	0,418	0,900	0,410
0,811	0,401	0,810	0,381
0,800	0,404	0,800	0,402
0,719	0,382	0,717	0,367
0,700	0,378	0,700	0,369
0,625	0,378	0,621	0,360
0,600	0,389	0,600	0,376
0,531	0,386	0,527	0,360
0,500	0,384	0,500	0,363
0,438	0,413	0,436	0,367
0,400	0,418	0,400	0,391
0,345	0,433	0,339	0,391
0,300	0,452	0,300	0,411
0,244	0,537	0,245	0,439
0,200	0,530	0,200	0,456
0,143	0,597	0,128	0,549
0	0,993	0,100	0,542
		0	0,965

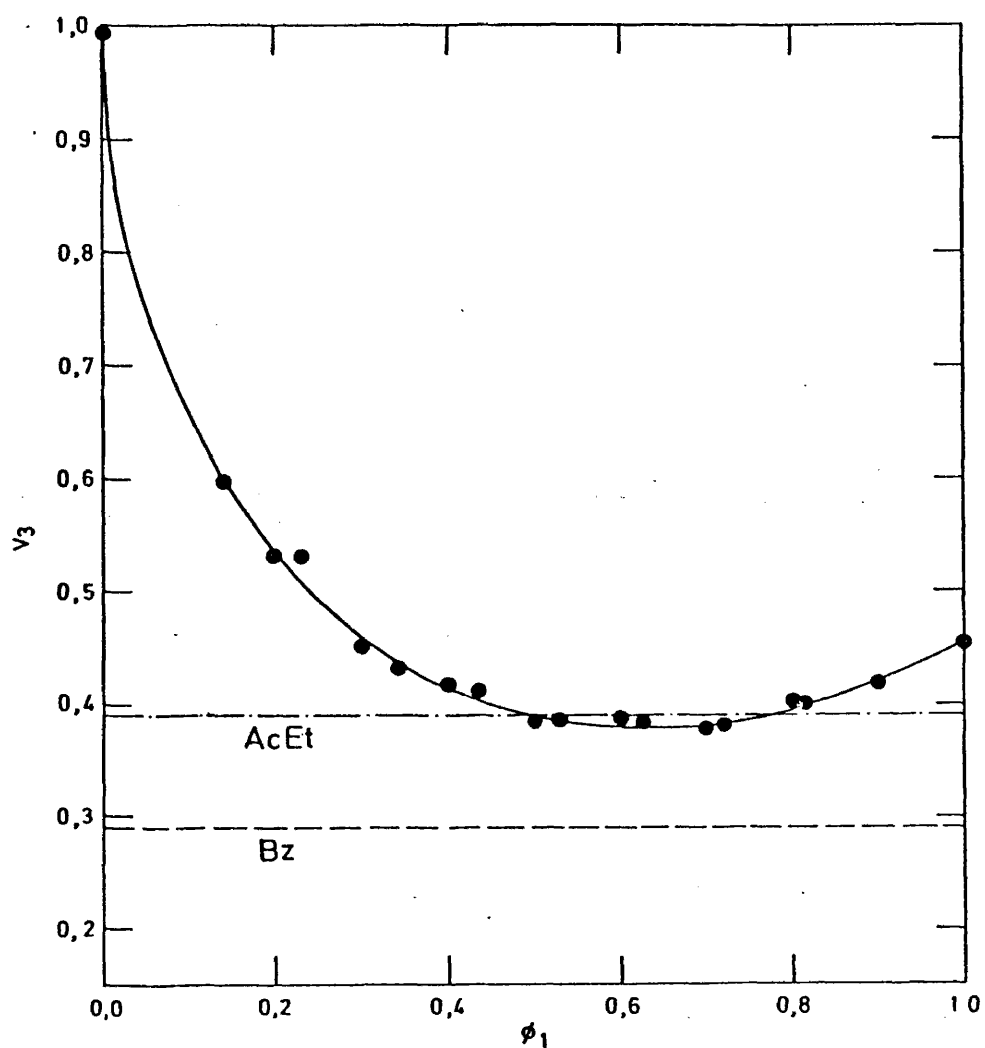


Figura 4.24.- Fracción en volumen de polímero,  $v_3$ , en función de la fracción en volumen de componente 1 de la mezcla en equilibrio,  $\phi_1$ , a 25°C en el sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2). (---),  $v_3$  en benceno, (-.-.-),  $v_3$  en acetato de etilo.

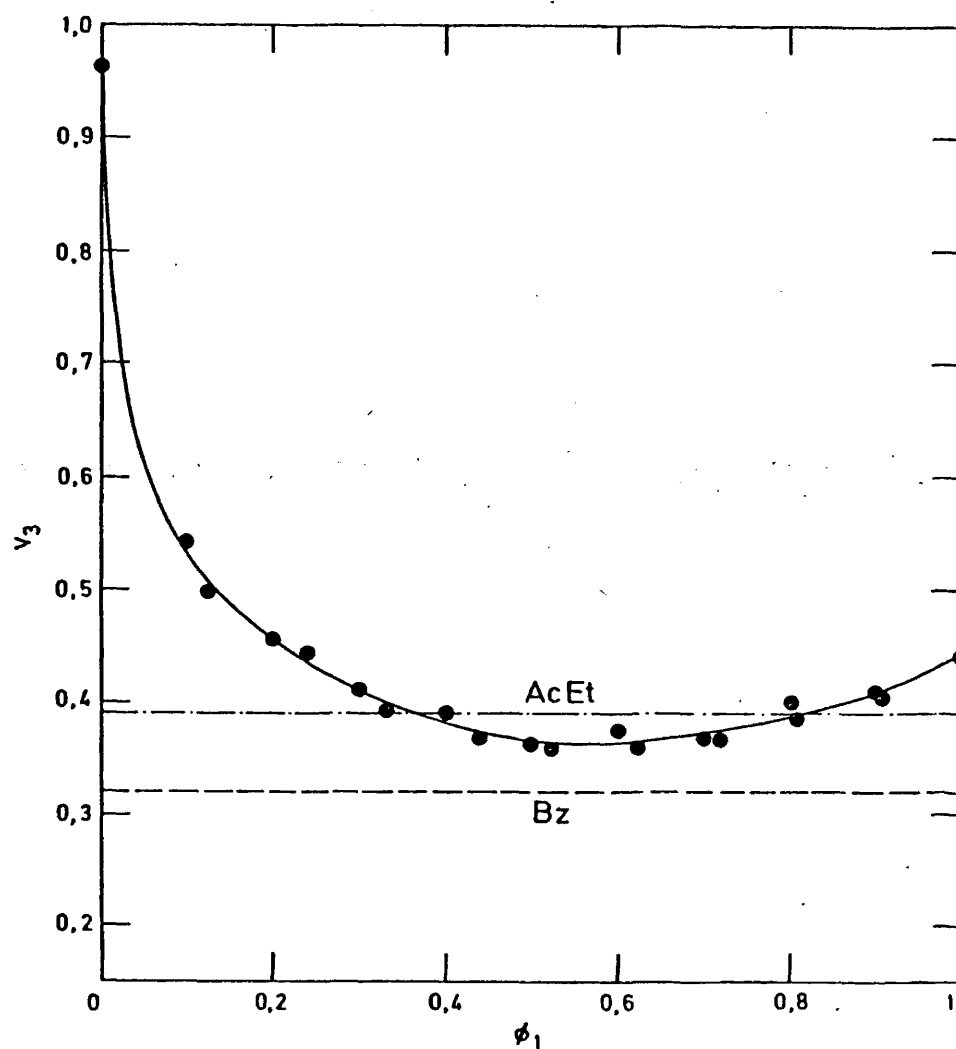


Figura 4.25.- Fracción en volumen de polímero,  $v_3$ , en función de la fracción en volumen de componente 1,  $\phi_1$ , de la mezcla en equilibrio, a 49°C, para el sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2). (----),  $v_3$  en benceno a 25°C, (-.-.-),  $v_3$  en acetato de etilo a 25°C

$v_3$  próximos a los encontrados a 25°C, si bien relativamente inferiores sobre todo en el caso del BuOH. A las diferentes composiciones de mezcla, se observan en general valores de  $v_3$  más bajos a 49°C que a 25°C, siendo esta diferencia cada vez más notable a medida que enriquecemos la mezcla con BuOH.

La variación del grado de hinchamiento con la composición de la mezcla está muy influida por la interacción existente entre los dos componentes líquidos de la mezcla, y de ahí - por el parámetro  $\chi_{12}$ , como se cita en la bibliografía<sup>36,37</sup>. La interacción AcN+BuOH es desfavorable ( $\chi_{12} > 0$ ) según se deduce - de los datos de  $G^E$  a 25°C (capítulo 3); basándonos en esto se - puede esperar un aumento del grado de hinchamiento,  $q_3$ , o lo - que es lo mismo un descenso de  $v_3$  respecto a los componentes puros<sup>36</sup> que justifica la variación de  $v_3$  con la  $\phi_1$  encontrada para nuestro sistema a 25°C y a 49°C.

Tanto AcN como BuOH son malos disolventes del PMMA debido a su naturaleza de líquidos ordenados y elevar la temperatura supondrá que el orden sea en parte destruido, lo que trae como consecuencia que ambos mejoren su poder de hinchamiento o lo que es lo mismo  $v_3$  presente valores más bajos a medida que la temperatura aumenta.

El efecto de la temperatura parece influir más sobre el BuOH que sobre el AcN pues su valor de  $v_3$  desciende más acusadamente, aunque, por supuesto, sigue siendo muy superior al del AcN; este hecho parece influir igualmente sobre las distintas composiciones de mezcla, pues si bien es cierto que los valores de  $v_3$  para cada  $\phi_1$  se mantienen más bajos a 49°C que a 25°C, la diferencia entre valores de  $v_3$  determinados en ambas temperaturas se hace más acusada a medida que las mezclas van siendo más ricas en contenido en alcohol.

#### 4.4.2.- Adsorción preferencial en el sistema ternario PMMA reticulado/AcN(1)+BuOH(2)

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico entre -



fase constituida por el polímero reticulado solvatado (gel hinchado) y la mezcla de disolventes exterior, se verifica que la composición de dicha mezcla, en esas condiciones,  $\phi_1$ , es diferente de la composición de la mezcla puesta inicialmente,  $\phi_{10}$ . La diferencia  $\phi_1 - \phi_{10}$  permite obtener el parámetro de adsorción preferencial  $\lambda(v_3)$ <sup>33</sup> según la expresión:

$$\lambda(v_3) m = (\phi_{10} - \phi_1) (1 - m\bar{v}_3) \quad (4.9)$$

donde  $\bar{v}_3$  es el volumen específico del polímero en el gel, que se ha tomado igual al del polímero lineal<sup>1</sup> y  $m$  los gramos de red por unidad de volumen;  $\lambda(v_3)$  representa, como ya habíamos definido con anterioridad, el exceso de volumen de disolvente 1 adsorbido por gramo de polímero en el gel, el cálculo de  $\lambda(v_3)$  a través de la expresión (4.9) lleva consigo la suposición de que no hay variación de volumen de la fase líquida exterior al gel hinchado, debido al hinchamiento, suposición que en nuestro caso es aceptable, puesto que la relación de volúmenes correspondiente a la fase exterior e interior al gel ha sido adecuada.

Igualmente la adsorción preferencial en un gel puede ser definida en base a otro parámetro, es decir, como la fracción en volumen de exceso,  $\epsilon$ , de componente 1 en el gel; siendo  $\epsilon = u_1 - \phi_1 = \phi_2 - u_2$ , donde  $u_i$  es la fracción en volumen del componente  $i$  en el gel referida en la mezcla de líquidos como base y  $\phi_i$  la fracción en volumen del componente  $i$  en la mezcla en equilibrio con el gel, estando ambas magnitudes relacionadas a través del grado de hinchamiento o  $v_3$  por<sup>38</sup>:

$$\epsilon = \frac{\lambda(v_3)v_3}{v_3(1-v_3)} = \frac{\lambda(v_3)}{\bar{v}_3(q_3-1)} \quad (4.10)$$

Se ha determinado  $\lambda(v_3)$  y  $\epsilon$  en el equilibrio a 25°C y 49°C para el PMMA reticulado en AcN(1)+BuOH(2). Los valores de  $\epsilon$  y  $\lambda(v_3)$  a ambas temperaturas en función de la fracción en volumen de componente 1 en equilibrio con el gel,  $\phi_1$ , se dan en

la Tabla 4.10.

La representación gráfica de  $\lambda(v_3)$  vs.  $\phi_1$  a 25°C y a -49°C se da en la Figura 4.26. En esta Figura aparece igualmente representado el parámetro de adsorción preferencial obtenido para las disoluciones diluidas de PMMA en la mezcla AcN+BuOH a partir de las medidas de difusión de luz a 25°C. Se ha observado que a 25°C la variación de  $\lambda(v_3)$  con  $\phi_1$  para el gel es similar a la obtenida para el polímero lineal. A dicha temperatura existe una adsorción preferente del AcN en prácticamente todo el rango de composiciones, si bien a  $\phi_1=0,85$  aparece un punto de inversión que no surgía en las medidas realizadas sobre el polímero lineal; no obstante, la adsorción selectiva de BuOH en el rango  $\phi_1=1$  a  $\phi_1=0,85$  es insignificante y ello hace que se pueda cuestionar la existencia de dicho punto de inversión. La máxima adsorción selectiva de AcN en los geles se da a  $\phi_1=0,3-0,4$ , al igual que en el polímero lineal, si bien en éste último los valores de  $\lambda$  se mantienen ligeramente inferiores que en los geles.

A 49°C el hábito de la curva  $\lambda(v_3)$  vs.  $\phi_1$  cambia con respecto al obtenido a 25°C; la adsorción selectiva de AcN es superior y se mantiene así en todo el rango de composiciones. Los valores más elevados de  $\lambda(v_3)$  se presentan a composiciones de mezclas muy ricas en BuOH.

Haciendo uso de los valores de  $\epsilon$  en función de  $\phi_1$ , en la Figura 4.27 se representa  $v_3$  en función de la composición de la mezcla dentro de la red,  $u_1$  a 25°C y 49°C; las líneas punteadas unen los puntos que representan fases en equilibrio, es decir la fase gel cuyas coordenadas son  $(u_1, v_3)$  y la mezcla exterior  $(\phi_1, 0)$ . En la medida en que dichas líneas se alejen de la vertical correspondiente a la abscisa  $\phi_1$ , la solvatación preferencial a cada composición será más importante.

En la bibliografía son escasos los trabajos que aparecen sobre variación de la adsorción preferencial con la temperatura<sup>33,39</sup> y en ellos, según cual sea el sistema estudiado se en

Tabla 4.10.-- Parámetros de adsorción preferencial  $\lambda(v_3)$   
y  $\epsilon$  en función de  $\phi_1$  para el sistema PMMA/  
AcN(1) + BuOH(2) a 25°C y 49°C.

T=25°C			T=49°C		
$\phi_1$	$\lambda(v_3)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\epsilon$	$\phi_1$	$\lambda(v_3)$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\epsilon$
0,905	-0,031	-0,028	0,906	0,083	0,065
0,811	0,013	0,011	0,810	0,253	0,192
0,719	0,196	0,150	0,717	0,365	0,261
0,625	0,181	0,136			
0,531	0,252	0,196	0,527	0,556	0,386
0,438	0,387	0,336	0,436	0,468	0,335
0,345	0,466	0,439	0,339	0,452	0,358
0,244	0,325	0,465	0,245	0,593	0,573
0,143	0,249	0,455	0,128	0,548	0,824

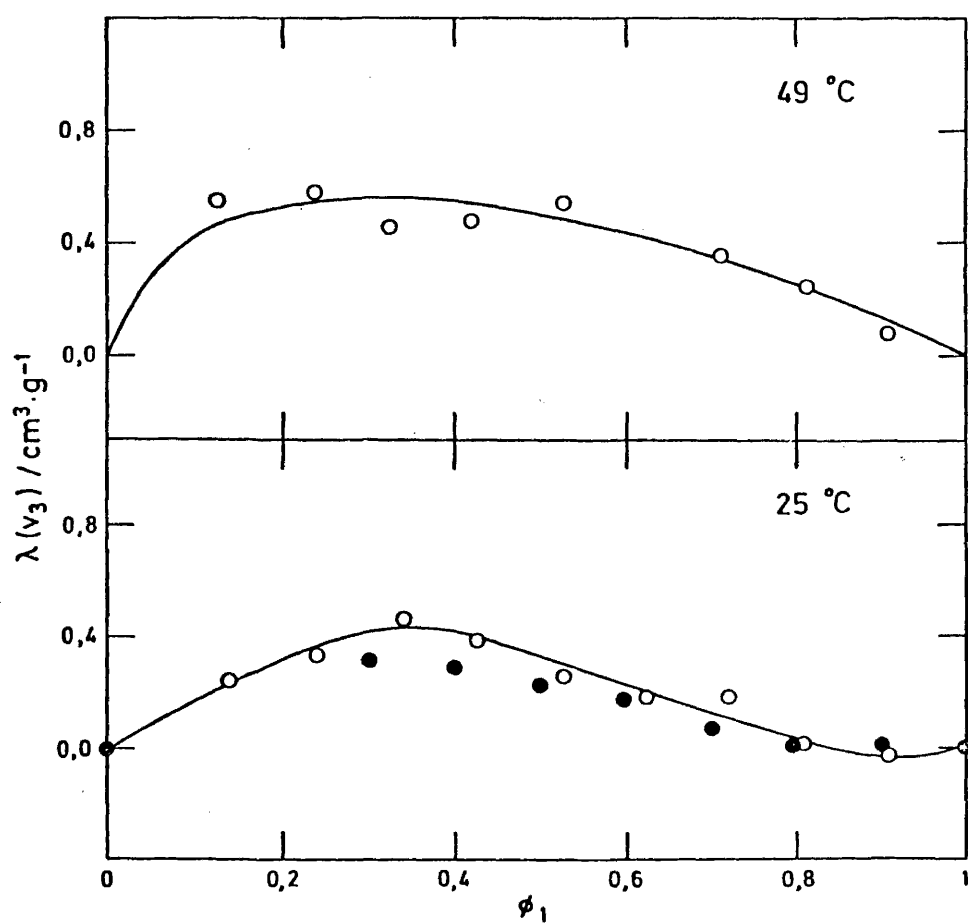


Figura 4.26.- Adsorción preferencial,  $\lambda(v_3)$ , en función de  $\phi_1$ .  
 (o) PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2) a 49 y  $25^\circ\text{C}$   
 (●) PMMA. lineal/ AcN(1) + BuOH(2) a  $25^\circ\text{C}$ .

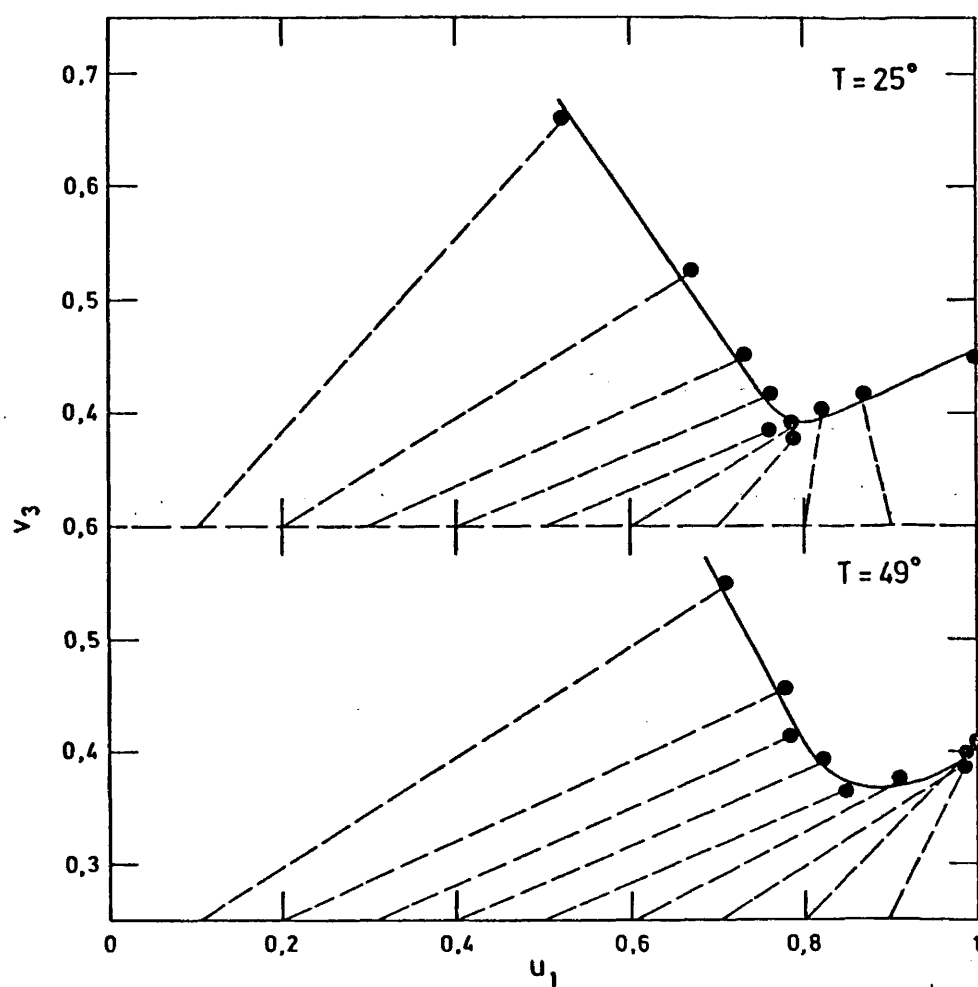


Figura 4.27.- Fracción en volumen de polímero,  $v_3$ , en función de la fracción en volumen de componente 1 en la mezcla de disolventes dentro de la red,  $u_1$ . Las líneas punteadas representan las fases en equilibrio, fase gel de coordenadas  $(u_1, v_3)$  y la mezcla exterior de coordenadas  $(\phi_1, 0)$ .

cuentra dependencia o no de  $\lambda$  con T.

En mezclas binarias de líquidos en las que ambos componentes presenten tendencia a la asociación, como es el caso de la mezcla AcN+BuOH, es lógico pensar que ambos puedan mantener, en parte, su estructura ordenada cuando se mezclen. Dicha tendencia a la asociación es función de la temperatura, así a  $-49^{\circ}\text{C}$  existirán más moléculas libres de AcN y BuOH en el seno de la mezcla que a  $25^{\circ}\text{C}$ . Tanto el AcN como el BuOH poseen grupos polares capaces de interaccionar con el C=O del polímero. Por tanto, la causa de que a  $25^{\circ}\text{C}$  no se de una clara adsorción preferencial del BuOH en el caso del PMMA reticulado y sea inexistente en el caso del PMMA lineal, que podría ser esperada dado el valor elevado del parámetro  $\chi_{12}$ , es debido por un lado a la diferencia de volúmenes molares entre el AcN y el BuOH, y a su diferente afinidad por el polímero, y por otro a la posibilidad de que el BuOH mantenga parte de su orden en disolución a dicha temperatura. Sin embargo, a  $49^{\circ}\text{C}$  el BuOH estará en el seno de la mezcla más desordenado y se podría esperar que la adsorción selectiva del mismo, a esta temperatura, fuera más acusada, como ocurre en el sistema polivinilalcohol/n-alcoholes+agua<sup>33</sup>. Sorprendentemente la evidencia experimental es otra, no sólo no se adsorbe preferencialmente el BuOH, sino que además la adsorción preferencial del AcN es superior en todo el rango de composiciones a la encontrada a  $25^{\circ}\text{C}$ . Ahora bien, a  $49^{\circ}\text{C}$  el AcN estará más desordenado en el seno de la mezcla que a  $25^{\circ}\text{C}$  y cabe pensar que más que el BuOH, a  $49^{\circ}\text{C}$  el AcN sigue siendo mucho mejor disolvente que el alcohol como se deduce de los valores de  $v_3$  tan diferentes, todo ello unido a que la fuerza elástica de la red aumenta al aumentar la temperatura y que el componente de menor volumen molar es el AcN, son razones a tener en cuenta a la hora de explicar el comportamiento del PMMA reticulado en la mezcla AcN + BuOH a  $49^{\circ}\text{C}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.Brandup, E.H.Inmergut; "*Polymer Handbook*", 2<sup>a</sup> Ed., Wiley Interscience, New York, (1975).
- 2.- I.Hernández-Fuentes, M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, A.Horta; *Eur.Polym.J.*, 18, 29, (1982).
- 3.- A.Horta, M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, I.Hernández-Fuentes; *Polymer*, 22, 1147, (1981).
- 4.- P.C.Deb, S.R.Palit; *Makromol. Chem.*, 128, 123, (1969).
- 5.- P.C.Deb, J.Prasad, S.R.Chatterjee; *Makromol.Chem.*, 178, 1455, (1977).
- 6.- H.Maillols, L.Bordet, S.Gromb; *Eur.Polym.J.*, 14, 1015, (1978).
- 7.- M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, I.Hernández-Fuentes, A.Horta; *Macromolecules*, 14, 1526, (1981).
- 8.- M.G.Prolongo; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid, (1982).
- 9.- I.Fernández-Pierola; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid (1980).
- 10.- I.Fernández-Pierola, A.Horta; *Makromol.Chem.*, 182, 1705, (1981).
- 11.- A.Horta, I.Fernández-Pierola; *Polymer*, 22, 783, (1981).
- 12.- A.Živný, J.Pouchlý, K.Šolc; *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 32, 2753, (1967).

- 13.- T.Sakai; *Die Makromolekulare Chemie*, 2739, 284, (1968).
- 14.- M.Bohdánecký; *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 35, 1972, - (1969).
- 15.- M.Muthukumar, K.F.Freed; *Macromolecules*, 10(5), 899, (1977).
- 16.- H.Yamakawa; *"Modern Theory of Polymer Solutions"*, Interscience, New York, (1969).
- 17.- H.G.Elias; *Makromol.Chem.*, 99, 2961, (1966).
- 18.- C.Cuniberti, Y.Bianchi; *Polymer*, 15, 346, (1974).
- 19.- J.Spevacek, B.Schneider; *Makromol.Chem.*, 176, 3409, - (1975).
- 20.- J.Spěváček, B.Schneider; *Polymer Bull.*, 2, 227, (1980).
- 21.- J.Spěváček, B.Schneider; *Polymer*, 19, 63, (1978).
- 22.- H.Suzuki, T.Hiyoshi, H.Inagaki; *J.Polym.Sci.*, Polym. Symp.nº 61, 291, (1977).
- 23.- I.Fernández-Pierola, A.Horta; *Third Annual Meeting of the Portuguese Chemical Soc.*, Coimbra, Portugal (1980).
- 24.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1185, - (1972).
- 25.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1325, - (1972).
- 26.- A.Dondos, H.Benoit; *Macromolecules*, 6(2), 242, (1973).



- 27.- A.Dondos , H.Benoit; "*Order in Polymer Solutions*", -  
K.Sole, Ed.Gordon and Beach, London (1976).
- 28.- R.Noël, D.Patterson, T.Somcynsky; *J.Polym.Sci.*, 42,  
561, (1960).
- 29.- A.Dondos , H.Benoit; *Eur.Polym.J.*, 4, 561, (1968).
- 30.- C.Strazielle, H.Benoit; *J.Chim.Phys.*, 58, 675, (1961).
- 31.- I.Katime, J.Tamarit, J.Teijon; *An.Quim.*, 75, 7, (1979).
- 32.- I.Katime, C.Strazielle; *Makromol.Chem.*, 178, 2295, -  
(1977).
- 33.- M.Nagy, E.Wolfram, A.Gyorf, Szemercy; *J:Polym.Sci.*,  
*Part C*, 39, 169, (1972).
- 34.- M.Hert,C.Strazielle; *Die Makromol.Chem.*, 176, 1849,  
(1975).
- 35.- Z.Masa, J.Pouchlý, J.Pribilova, J.Biros; *J.Polym.Sci.*,  
*Symposium*, 53, 271, (1975).
- 36.- J.Pouchlý, A.Živný; *J.Polym.Sci.*, *Part A-2*, 10, 1481,  
(1972).
- 37.- A.Zivný, J.Pouchlý; *J.Polym.Sci.*, *Part A-2*, 10, 1467,  
(1972).
- 38.- M.Hert, C.Strazielle; *Makromol.Chem.*, 175, 2149, (1974).
- 39.- H.Lange; *Kolloid Z. Polym.*, 199, 128, (1964).

112

## CAPITULO 5.-CORRELACION DE RESULTADOS Y DISCUSION



BIBLIOTECA

## 5.- CORRELACION DE RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1.- Dimensiones sin perturbar del PMMA en la mezcla AcN(1)+BuOH(2)

Los datos obtenidos a 25°C de  $[\eta]$  en función de  $M_w$  para el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2) han sido analizados en base a la ecuación de Mark-Houwink (MH)

$$[\eta] = K M_w^a \quad (5.1)$$

Como es conocido  $K$  y  $a$  varían para un determinado polímero con el disolvente y la temperatura. La mayoría de los polímeros sintéticos en disolución diluida presentan valores de  $a$  comprendidos entre 0,5 y 0,8<sup>1</sup>, siendo los más altos correspondientes a los mejores disolventes del polímero, en los que a su vez  $K$  será más pequeño. Un valor de  $a=0,5$  indica que el sistema se encuentra en condiciones  $\theta$ , o lo que es lo mismo, la cadena de polímero obedece a una estadística gaussiana en ausencia de interacciones inter e intramoleculares. Los valores de  $a < 0,5$  son indicativos de que el sistema se encuentra por debajo de condiciones  $\theta$ .

Igualmente se ha estudiado la dependencia de  $[\eta]$  con  $M_w$  mediante la conocida expresión de Stockmayer y Fixman<sup>2</sup> (SF)

$$[\eta] \cdot M_w^{-1/2} = K_\theta + 0,51\phi B M_w^{1/2} \quad (5.2)$$

siendo  $^3\phi = 2,6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

La extrapolación de la magnitud  $[\eta] M_w^{-1/2}$  a peso molecular nulo permite obtener de la ordenada en el origen, la dimensión sin perturbar del ovillo:  $K_\theta = \phi_0 (\bar{r}_0^2 / M_w)^{3/2}$ , donde  $\bar{r}_0^2$  es la distancia extremo-extremo cuadrática media del ovillo sin perturbar, y de la pendiente el parámetro  $B$  que es función directa del volumen excluido. La ecuación (5.2) ha sido obtenida utilizando una expresión aproximada para el factor de expan-

si3n lineal<sup>2</sup> lo que hace que se produzca una curvatura en la representaci3n de los datos experimentales cuando  $\alpha_n$  excede del valor 1,5. Consecuentemente SF ser3 m3s rigurosamente aplicable en el caso de malos disolventes pr3ximos a condiciones  $\theta$  que en el de buenos disolvente, o lo que es lo mismo, en los casos en que el efecto del volumen excluido sea peque1o.

Es sabido<sup>4</sup> que las expresiones (5.1) y (5.2) son compatibles s3lo en un determinado rango de pesos moleculares encontr3ndose que MH se curva para pesos moleculares bajos y SF es lineal, seg3n Cowie<sup>5</sup>, en el rango de pesos moleculares  $M_w = 5 \cdot 10^4 - 4 \cdot 10^5$ , seg3n se desprende del estudio de un amplio n3mero de muestras de poli- $\alpha$ -metilestireno disueltos en tolueno que cubren un amplio rango de pesos moleculares.

Las muestras de PMMA (A, B, D, E, F) cubren un rango de pesos moleculares  $M_w = 7 \cdot 10^4 - 6,5 \cdot 10^5$ . Dado que la muestra F provocaba una desviaci3n acusada de la linealidad en la extrapolaci3n de SF, no ha sido tenida en cuenta quedando el rango de  $M_w$  reducido a  $7 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ , en el que tanto la representaci3n de MH ( $\log[\eta]$  vs.  $\log M_w$ ) como la de SF presentan un aceptable comportamiento lineal.

En la Figura 5.1 se da la representaci3n de  $\log[\eta]$  vs.  $\log M_w$  para algunas composiciones de mezcla,  $\phi_1$ . Los valores de  $[\eta]$  a cada composici3n se han obtenido en la mayor3a de los casos por interpolaci3n a una determinada composici3n,  $\phi_1$ , en las curvas  $[\eta]$  vs.  $\phi_1$  para cada muestra, dado que era dif3cil que se dispusiera del dato experimental de  $[\eta]$  a una misma  $\phi_1$  en todas las muestras estudiadas.

Se puede observar como la pendiente de las diversas rectas va siendo m3s acusada a medida que la composici3n de la mezcla,  $\phi_1$ , se aproxima a la correspondiente al m3ximo en  $[\eta]$ .

En la Tabla 5.1 se recogen los valores de los par3metros K y  $\underline{a}$  en funci3n de  $\phi_1$ , y en la Figura 5.2 aparece representado  $\underline{a}$  en todo el rango de composiciones.

11h

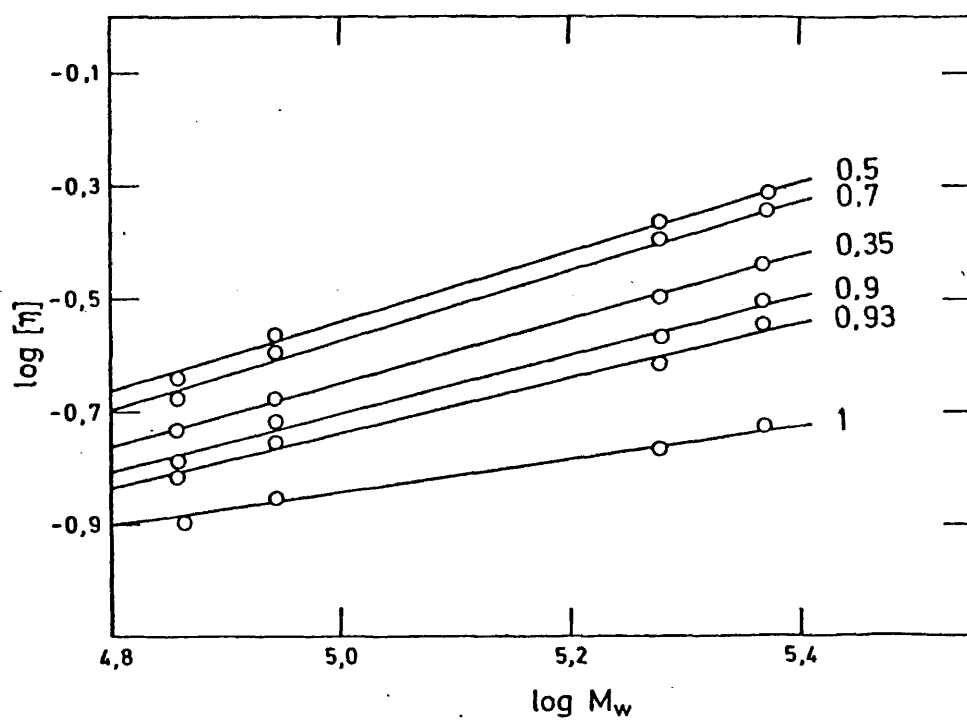


Figura 5.1.- Representación de Mark-Houwink(MH) para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2) a distintas fracciones - en volumen de componente 1,  $\phi_1$ .

Tabla 5.1.- Constantes K y  $\underline{a}$  de M-H del PMMA en AcN(1) + BuOH(2) para algunas composiciones de mezcla a 25°C.

$\phi_1$	$K \cdot 10^2$ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\underline{a}$
1	34,3	0,32
0,9	4,22	0,53
0,8	2,12	0,61
0,7	1,70	0,64
0,6	1,19	0,63
0,5	1,18	0,64
0,4	2,50	0,60
0,35	3,25	0,57
0,3	26,35	0,37

Para  $\phi_1=0,3$  se ha determinado  $\underline{a}$  sólo a partir de los datos de  $[\eta]$ , de las muestras A, B y D ya que la muestra E no se disolvía en cantidad apreciable a esta composición y la extrapolación de la curva de  $[\eta]$  vs.  $\phi_1$  hasta  $\phi_1=0,3$  se hace difícil dada la variación tan acusada de  $[\eta]$  con  $\phi_1$  en este rango de composiciones. Tanto para  $\phi_1=0,3$  como para AcN puro  $\underline{a}$  presenta valores inferiores a 0,5, lo que indica que el sistema se encuentra por debajo de condiciones  $\theta$ , hecho que es concordante con los datos de segundo coeficiente del virial (Tabla 4.6); valores tan bajos de  $\underline{a}$ , sobre todo el correspondiente a AcN ( $\underline{a}=0,32$ ), no son frecuentes en la bibliografía<sup>1</sup> pudiendo ser explicados porque a 25°C el sistema se encuentra alejado de su temperatura  $\theta$ , que en AcN es  $\theta=48^\circ\text{C}$ <sup>6</sup>. A composiciones intermedias coincidentes con aquellas en que  $[\eta]$  presenta valores más altos,  $\underline{a}$  llega a alcanzar valores muy superiores a 0,5, lo que es indicativo de la buena calidad termodinámica de la mez

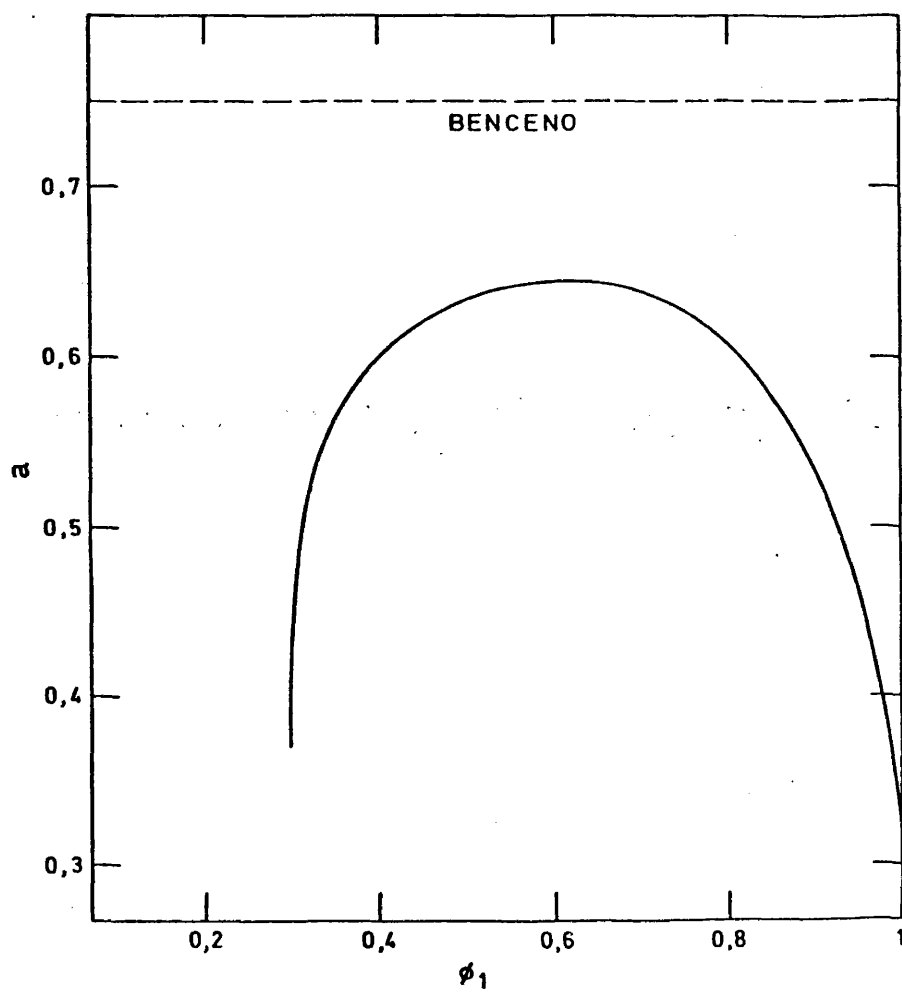


Figura 5.2.- Parámetro  $\underline{a}$  de MH para el PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2), (—) y en benceno (-----) a 25°C.

cla AcN+BuOH; no obstante, el valor máximo de  $\underline{a}$  no llega a -  
 igualar al conseguido en benceno que se representa en la Figu-  
 ra 5.2 y que se ha obtenido de los datos de  $[\eta]$  para las mismas  
 muestras en ese disolvente. Para  $\phi_1=0,93$  y  $\phi_1=0,31$   $\underline{a}=0,5$ , lo -  
 que indica que dichas composiciones de mezcla corresponden a -  
 composiciones theta.

La constante K así mismo se ve afectada por la variación  
 de  $\phi_1$  presentando valores bajos y próximos en el rango  $\phi_1=0,4$  -  
 0,8, aumentando bruscamente cuando  $\phi_1$  se aproxima a 0,3 y a -  
 1,0, como se observa en los valores de K en función de  $\phi_1$ , que  
 se dan en la Tabla 5.1.

La representación de  $[\eta]M_W^{-1/2}$  vs.  $M_W^{1/2}$  para diferentes -  
 composiciones de mezcla se da en la Figura 5.3; los valores de  
 $K_\theta$  y B obtenidos a partir de la extrapolación a  $M_W \rightarrow 0$  a diferen-  
 tes composiciones de mezcla se resumen en la Tabla 5.2, apare-  
 ciendo la representación gráfica de  $K_\theta$  vs.  $\phi_1$  en la Figura 5.4.

Se observa que  $K_\theta$  varía apreciablemente con  $\phi_1$ , presentan-  
 do un máximo a  $\phi_1=0,5$ . Existen en la bibliografía numerosas re-  
 ferencias en las que el valor de  $K_\theta$  determinado para un cierto  
 polímero en mezclas de disolventes es diferente a composicio-  
 nes intermedias que en cada uno de los disolventes por separa-  
 do<sup>7,8</sup>; Dondos y colaboradores tratan de relacionar este hecho  
 con las propiedades termodinámicas de la mezcla de líquidos<sup>9-11</sup>.  
 Así,  $\Delta K_\theta$ , respecto de los valores de  $K_\theta$  en los disolventes pu-  
 ros, será positivo, negativo o nulo según sea el valor de la -  
 $G^E$  de la mezcla de líquidos. En nuestro caso dado el valor po-  
 sitivo de  $G^E$  de la mezcla AcN(1)+BuOH(2), las moléculas de AcN  
 y BuOH interaccionarán desfavorablemente. Esta interacción se  
 manifestará entre las moléculas que se encuentren solvatando -  
 la cadena macromolecular y provocará en ella una mayor rigidez  
 y un aumento de  $K_\theta$ .

El valor de  $K_\theta$  para el PMMA heterotáctico en AcN es inter-  
 medio entre los valores de  $K_\theta$  correspondientes al polímero -



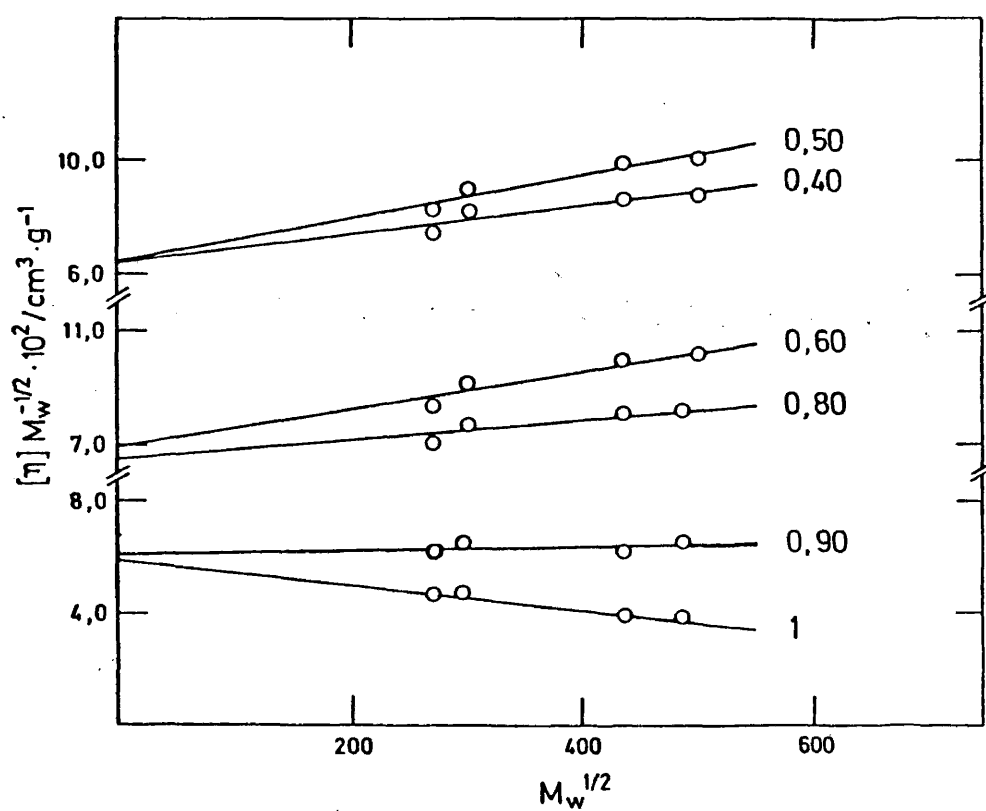


Figura 5.3.- Representación de Stockmayer-Fixman para el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2) a distintas fracciones - en volumen de componente 1,  $\phi_1$ .

Tabla 5.2.- Dimensión sin perturbar y parámetro de interacción B del PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) a 25°C.

$\phi_1$	$K_\theta \cdot 10^2$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$B \cdot 10^{28}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}$
1	5,86	-3,15
0,9	5,96	0,75
0,8	6,10	3,43
0,7	6,41	4,96
0,6	6,87	5,19
0,5	6,75	5,30
0,4	6,66	3,40
0,35	6,26	2,04
0,31	6,12	0,01

atáctico e isotáctico, ya que  $K_\theta$  para el PMMA atáctico es<sup>12</sup>  $4,8 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  y  $K_\theta$  para el PMMA isotáctico<sup>13,14</sup>  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Según esto el PMMA heterotáctico adoptará conformaciones más abiertas que el PMMA atáctico y menos compactas o rígidas que el PMMA isotáctico. Las diferencias en los valores de  $K_\theta$  entre el PMMA atáctico y el heterotáctico ya han sido explicadas con la teoría de isómeros rotacionales en base al contenido de diadas meso,  $\omega_m$ , que ambos polímeros poseen<sup>15</sup>. Según dicha teoría<sup>16,17</sup> en la región de  $\omega_m < 0,7$  en la que nos encontramos, la dimensión sin perturbar aumenta a medida que aumenta  $\omega_m$ . Ya que el valor de  $\omega_m$  que se prevee para el PMMA atáctico es  $\omega_m = 0,2$  y las muestras aquí estudiadas presentan un  $\omega_m$  mayor<sup>18-20</sup>, los valores de  $K_\theta$  del PMMA heterotáctico deberían ser mayores que los del PMMA atáctico lo que está de acuerdo con nuestras evidencias experimentales.

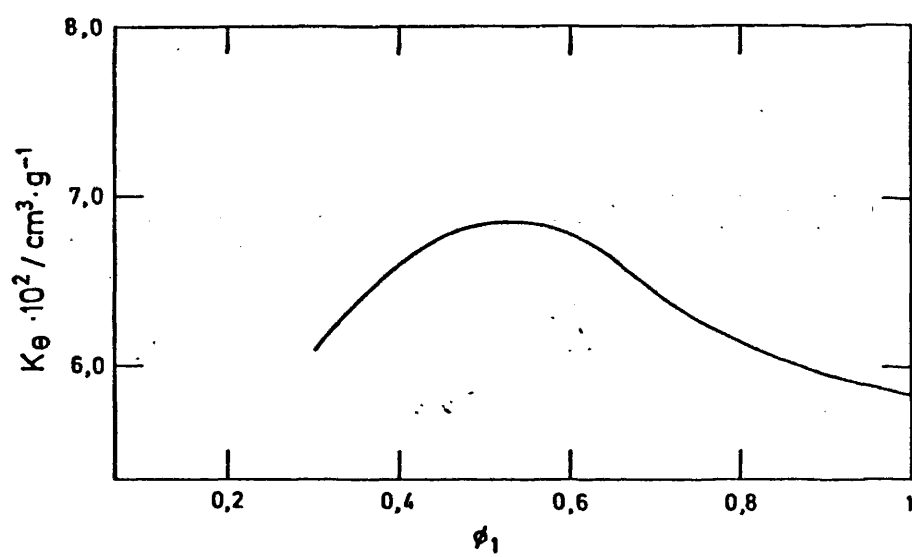


Figura 5.4.- Dimensión sin perturbar,  $K_\theta$ , del PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) en función de  $\phi_1$  a 25°C.

Por otro lado, el valor de  $K_\theta$  del PMMA en AcN es más bajo que los correspondientes encontrados en otros disolventes<sup>15,21</sup> para muestras de PMMA de tacticidad similar a las aquí estudiadas, este hecho ha sido explicado<sup>15,22</sup> en base a la estructura altamente ordenada del AcN, ya que  $K_\theta$  tiende a adoptar valores más bajos en líquidos que presentan tendencia a la asociación.<sup>9</sup> A través de las medidas de  $K_\theta$  para el PMMA en AcN en función de la temperatura<sup>22</sup> se ha sugerido que las cadenas de PMMA adoptan una conformación específica en este disolvente, dado que no se ha encontrado variación de  $K_\theta$  con la temperatura.

En la Tabla 5.3 se comparan los  $\Delta K_\theta$  encontrados en este sistema, con los de los sistemas cosolventes PMMA/AcN(1) + AcAm(2)<sup>21</sup>, PMMA/AcN(1) + ClBu(2)<sup>15</sup>

$\Delta K_\theta$  se ha calculado como:

$$\Delta K_\theta = \left( \frac{K_\theta}{K_{\theta, \phi_1=1}} - 1 \right) \cdot 100$$

donde  $K_\theta$  representa el valor máximo de  $K_\theta$  alcanzado y  $K_{\theta, \phi_1=1}$  representa el valor de  $K_\theta$  en AcN. Los valores de  $G^E$  de las mezclas de líquidos se citan igualmente en la Tabla 5.3. Como se

Tabla 5.3..- Energía libre de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de las mezclas binarias y  $\Delta K_\theta$  del PMMA en dichas mezclas a  $x_1=0,5$ .

Mezcla	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$	$\Delta K_\theta \%$
AcN(1)+ClBu(2)	1045 <sup>a</sup>	20 <sup>b</sup>
AcN(1)+AcAm(2)	646 <sup>b</sup>	25 <sup>b</sup>
AcN(1)+BuOH(2)	1041	10

a) Datos de la referencia 23.

b) Datos de la referencia 21.

puede observar  $\Delta K_\theta$  para el sistema PMMA/AcN + BuOH es más pequeño que para los otros dos sistemas pese a que la  $G^E$  a 25°C de la mezcla AcN + BuOH es comparable a la del sistema AcN + ClBu<sup>23</sup> y superior a la del sistema AcN + AcAm<sup>21,24</sup>. La explicación puede encontrarse en la presencia del BuOH en el sistema aquí estudiado. Como sabemos<sup>9,25</sup> los alcoholes en su calidad de líquidos fuertemente autoasociados actúan disminuyendo el valor de  $K_\theta$  respecto al correspondiente a líquidos no ordenados. El poliestireno en mezclas benceno + etanol y benceno + ciclohexano<sup>9,25</sup> muestra un comportamiento similar al encontrado aquí dado que el aumento de  $K_\theta$  observado a la misma composición de mezcla es similar en ambos sistemas mientras que el valor de  $G^E$  es más elevado en la primera mezcla que en la segunda.

No obstante, cabe señalar que no se encuentra una correlación directa entre los valores de  $G^E$  de las mezclas de líquidos y los  $\Delta K_\theta$  ya que si bien es cierto que valores positivos de  $G^E$  conducen a  $\Delta K_\theta$  positivos no podemos afirmar en general que valores más altos de  $G^E$  tengan como resultado  $\Delta K_\theta$  mayores como podemos observar a través de la Tabla 5.3.

Pouchlý y Patterson<sup>26</sup> sugieren que el valor de la dimensión sin perturbar de un polímero disuelto en una mezcla binaria de líquidos podría resultar afectado por la variación de los parámetros de interacción con la concentración de polímero  $\phi_3$ . Esto se vería reflejado en que la extrapolación de  $[\eta]M_w^{-1/2}$  vs.  $M_w^{1/2}$  daría  $K_\theta(1+B_2)$  en lugar de  $K_\theta$ , siendo  $B_2$  un parámetro relacionado con la variación de los parámetros de interacción con  $\phi_3$ , de ahí que el aumento de  $K_\theta$  observado en mezclas de disolventes pudiera ser sólo aparente.

Recientemente Dondos y Benoit<sup>27,28</sup> han propuesto un nuevo método de extrapolación (DB) aplicable a los datos de viscosidad en función del peso molecular que presenta la ventaja -

frente al de SF de que es válido en un rango muy amplio de pesos moleculares, evitando la curvatura que tiene lugar en el dominio de altos pesos moleculares en la habitual representación de  $[\eta]M_W^{-1/2}$  vs.  $M_W^{1/2}$ . Dicho método se ha aplicado con éxito tanto en polímeros disueltos en los disolventes únicos<sup>27</sup> como en polímeros disueltos en mezclas de disolventes<sup>28</sup> y se basa en la ecuación

$$\frac{M_W^{1/2}}{[\eta]} = -A_2(M_W^{1/2} - DM_W) + A_1 \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{A_1} = \frac{K_\theta}{1 - K_\theta A'} \quad (5.5)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son constantes relacionadas respectivamente con  $K_\theta$  y con la interacción polímero disolvente.

El parámetro  $D$  está relacionado con el parámetro  $a$  de MH mediante la expresión

$$D = 1,2 \cdot 10^{-3}(a - 0,5) \quad (5.6)$$

obtenida empíricamente para una serie de sistemas polímero-disolvente<sup>27</sup> y a la que se le confirmó su validez para el caso de sistemas polímero-mezcla binaria de disolventes<sup>28</sup>.

De las ecuaciones (5.4) y (5.5) se desprende que para llegar a conocer  $K_\theta$  es necesario disponer del valor de  $A'$ , que es una medida de la dependencia entre el peso molecular y la densidad de segmentos en el ovillo,  $\rho$ , a partir de

$$\frac{1}{[\eta]} - \frac{1}{[\eta]_\theta} = \Delta\rho = \Delta\rho_\infty - \frac{A'}{M_W^{1/2}} \quad (5.7)$$

donde  $[\eta]_0 = K_0 M_W^{1/2}$ .

Como se desprende de todo lo anterior la aplicación del método de DB necesita el conocimiento previo de  $K_0$  para poder determinar  $A'$  de la expresión (5.7) y con (5.4) y (5.5) llegar a  $K_0$  de DB

Se ha aplicado el método de DB para el cálculo de  $K_0$  con objeto de incluir los datos de  $[\eta]$  correspondientes a la muestra F que no lo fueron en la determinación de  $K_0$  con SF.

Los valores de  $K_0$  necesarios para el cálculo de  $A'$  a las distintas composiciones de mezcla se han tomado de la Tabla 5.2 y los de D se han obtenido con los datos de  $a$  procedentes de la Tabla 5.1. En la Tabla 5.4 aparecen los valores de  $A_1$ ,  $A'$ , D y  $K_0$  obtenidos por este método, para determinadas composiciones  $\phi_1$ , poniéndose de manifiesto que los valores de  $K_0$  de DB son más altos que los de  $K_0$  de SF en todos los casos, siendo la diferencia máxima del 4%. La linealidad en la representación de  $M_W^{1/2}/[\eta]$  vs.  $(M_W^{1/2} - DM_W^{1/2})$  es similar a la obtenida en la representación de SF (Figura 5.3), si bien el punto correspondiente a la muestra F se ajusta mejor al comportamiento lineal definido por las otras cuatro muestras de PMMA.

La pequeña diferencia en los valores de  $K_0$  de ambos métodos de extrapolación confirma la validez de dichos resultados.

Comparemos ahora las composiciones de mezcla, para el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2) a las que el segundo coeficiente del virial  $A_2$  se anula,  $\phi_1=0,93$  y  $0,34$  (apartado 4.3.1), con aquellas a las que  $a=0,5$  y el parámetro B se anula,  $\phi_1=0,93$  y  $0,31$ .

Podemos observar que si bien se obtiene coincidencia en la composición  $\phi_1=0,93$  no ocurre así para la composición más rica en butanol ya que  $A_2$  se anula a  $\phi_1=0,34$  mientras que a esta composición  $a>0,5$  y  $B>0$  siendo necesario empobrecer la mezcla anterior hasta  $\phi_1=0,31$  para alcanzar los valores  $a=0,5$  y  $B=0$ . Este comportamiento ya ha sido observado con anterioridad

en sistemas ternarios en los que la mezcla de líquidos está constituida por un disolvente y un precipitante del polímero<sup>29,30</sup> lo que ha conducido a establecer la diferencia entre la condición theta intermolecular que concierne a las interacciones de largo alcance entre las cadenas de polímero y se alcanza cuando  $A_2=0$  y la condición theta intramolecular que se alcanza cuando  $[\eta]$  es proporcional a  $M_w^{1/2}$  y la cadena de polímero obedece a una estadística gaussiana.

Tabla 5.4.- Dimensión sin perturbar y parámetros  $A_1$  y  $A'$  determinados a través del método DB para el PMMA en AcN(1)+BuOH(2) a 25°C.

$\phi_1$	$A_1$ $\text{cm}^{-3}\text{g}$	$A'$ $\text{cm}^{-3}\text{g}$	$D \cdot 10^4$	$K_\theta \cdot 10^2$ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
0,4	12,8	1,4	1,2	6,93
0,5	12,2	2,0	1,7	7,06
0,6	12,2	1,8	1,6	7,10
0,7	12,9	2,0	1,7	6,68
0,8	14,3	1,5	1,3	6,32

Dondos y Benoit<sup>29,30</sup> explican la diferencia entre ambos puntos theta admitiendo que en las cercanías del punto theta el número de unidades repetitivas de la cadena de polímero por unidad de volumen o lo que es lo mismo la densidad de segmentos es relativamente grande lo que hace que la adsorción preferencial influya en todo el volumen ocupado por el ovillo y provoque que



la composición de la mezcla de disolventes dentro del ovillo difera de la composición exterior provocando una diferencia entre las interacciones de largo alcance inter e intramoleculares.

En nuestro caso, la adsorción preferencial de AcN es elevada para composiciones ricas en BuOH (apartado 4.3.1), por lo tanto admitiendo el razonamiento anterior en las cercanías del punto theta la composición de la mezcla dentro del ovillo será más rica en este componente y de ahí mejor disolvente que la mezcla exterior. Por ello cuando  $A_2=0$ ,  $\phi_1=0,34$ , condición theta intermolecular, dentro del ovillo no se habrá alcanzado la condición theta intramolecular, que se consigue, a través de un empobrecimiento de la calidad disolvente de la mezcla exterior, a  $\phi_1=0,31$ .

A la composición  $\phi_1=0,93$  ambas condiciones theta inter e intramoleculares coinciden ya que la adsorción selectiva de AcN es muy baja y por tanto la composición de la mezcla exterior al ovillo no diferirá apreciablemente de la interior.

A partir de los valores del parámetro B de la Tabla 5.2 se ha calculado el incremento de la solvatación total, a través de

$$\Delta Y = \frac{V_1 N_A}{2\bar{v}_3^2} \Delta B \quad (5.8)$$

donde  $V_1$  es el volumen molar del componente 1,  $N_A$  el número de Avogadro y  $\bar{v}_3$  el volumen específico del polímero.  $\Delta B$  se ha tomado respecto a la línea que une los valores de B correspondientes a las composiciones  $\phi_1=1$  y  $\phi_1=0,3$ , dado que es el rango accesible experimentalmente. B se ha calculado de la pendiente de las rectas de SF que según la expresión (5.2) es igual a  $0,51 \Phi B$ , y que es tal como aparece en la Tabla 5.2. Se tienen evidencias<sup>32</sup> de que el valor 0,51 conduce a valores bajos del parámetro B habiéndose propuesto<sup>32</sup> que un valor de 0,346, determinado empíricamente, da resultados más satisfactorios. Hemos utilizado ambos para calcular  $\Delta B$  y con la expresión (5.8)  $\Delta Y$ .

En la Figura 5.5 se pueden ver dichos resultados comparados con los de  $\Delta Y$  determinados a partir de  $A_2$  (apartado 4.3.1). Se observa que mientras 0,51 subestima  $\Delta Y$ , 0,346 da lugar a una coincidencia notable en los valores de  $\Delta Y$  procedentes de los datos de viscosidad y de difusión de luz.

#### 5.2.- Transición isoterma reversible glóbulo-ovillo en el sistema PMMA/AcN(1) + BuOH(2).

En la bibliografía se han encontrado transiciones glóbulo-ovillo de polímeros en mezclas binarias de líquidos, tal es el caso de la poliacrilamida en acetona+agua<sup>33</sup>, en el cual acetona y agua se comportan como buen y mal disolvente, respectivamente, para dicho polímero. Igualmente se conocen transiciones glóbulo-ovillo de polímeros disueltos en disolventes únicos por efecto de la temperatura<sup>33-37</sup>. Por otro lado, la situación provocada por las mezclas cosolventes a estos efectos ya ha sido puesta de manifiesto<sup>15,21</sup>. En nuestro caso a través de la información recogida de la variación de los parámetros que caracterizan la interacción polímero-disolvente ( $A_2$ ,  $B$ ,  $a$ ) con la composición de la mezcla AcN(1)+BuOH(2) se ha observado que el polímero partiendo de la composición  $\phi_1=1$  correspondiente a AcN puro y por adición de BuOH va pasando de una "región" pobre como disolvente ( $\phi_1>0,9$ ) a una "región" buen disolvente ( $\phi_1=0,7-0,4$ ) para de nuevo caer en una "región" en la que se ve empobrecida la interacción polímero-disolvente ( $\phi_1<0,4$ ,  $\phi_1=0,3$ ). Ello motivará un paso de estructuras ovilladas compactas de la cadena de polímero a estructuras expandidas simplemente por variación de la composición de la mezcla,  $\phi_1$ .

Con objeto de comprobar lo anteriormente mencionado se ha calculado el coeficiente de expansión de la cadena que da una medida del aumento o disminución de la dimensión de la cadena sobre la dimensión sin perturbar por efecto del volumen excluido.

$$\alpha_n^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \quad (5.9)$$

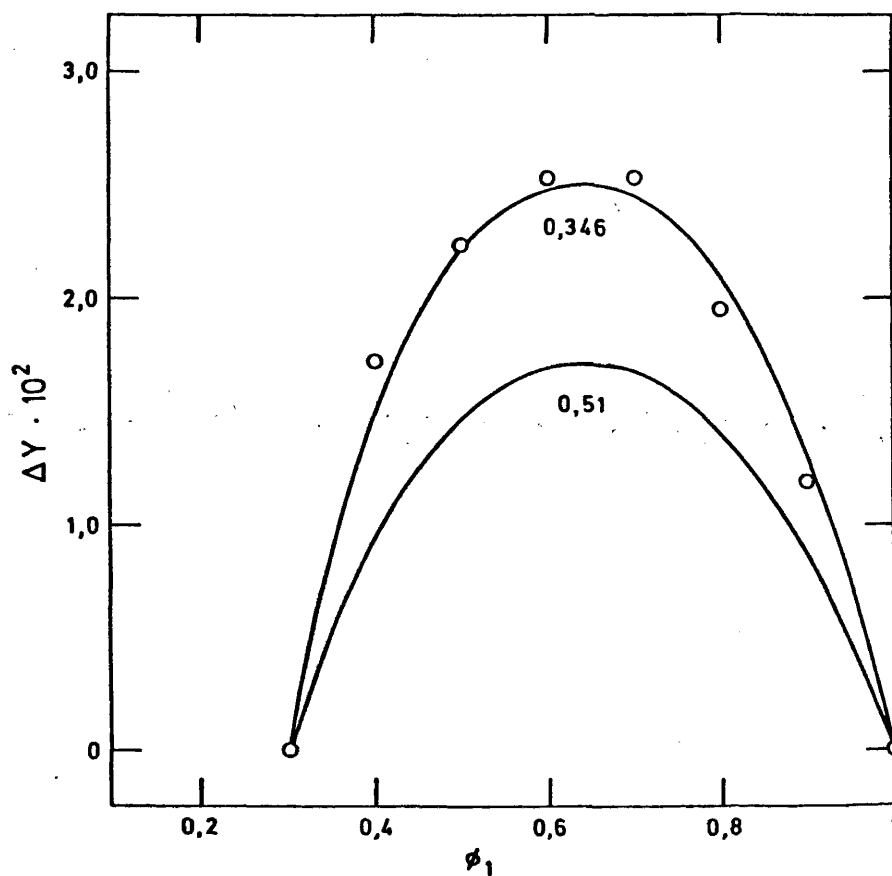


Figura 5.5.- Solvatación total del PMMA en AcN(1) + BuOH(2) calculada a partir de los datos de viscosidad (—), y obtenida a partir del segundo coeficiente del virial (o) a 25°C.

donde  $[\eta]_0 = K M_w^{1/2}$ .

En la Tabla 5.5 se dan los valores de  $\alpha_n$  para las cinco muestras de polímero en función de la composición de la mezcla y en la Figura 5.6 se hace la representación gráfica. En las muestras A B y D se comprueba como partiendo de valores de  $\alpha_n$  inferiores a la unidad para  $\phi_1=1$  y  $\phi_1=0,3$  (estructuras ovilladas compactas de la cadena de polímero), la acción conjunta del AcN y el BuOH provoca un aumento del volumen excluido que lleva a  $\alpha_n$  a alcanzar valores superiores a la unidad, que indican la existencia de ovillos expandidos en disolución.

Por tanto, la mezcla AcN+BuOH provoca en el PMMA una transición isoterma reversible glóbulo-ovillo similar a la encontrada en otros sistemas cosolventes<sup>15,21</sup> que presentan al igual que en este caso dos puntos  $\theta$  isotermos, es decir dos mezclas  $\phi_1$  en las que  $\alpha_n=1$ .

En las muestras E y F, dado que no fue posible cubrir el rango  $\phi_1=1,0 - 0,3$  (apartado 4.2), no ha sido posible determinar la composición de las dos mezclas a las que  $\alpha_n=1$  a través de datos experimentales, y la extrapolación de los datos de  $[\eta]$  vs.  $\phi_1$  se hace dificultosa dado el hábito de dichas curvas para composiciones extremas.

### 5.3.- Adsorción preferencial y solvatación total en los sistemas PMMA/AcN + n-alcoholes

La adsorción preferencial y la solvatación total son las dos magnitudes que describen el equilibrio termodinámico entre un ovillo hinchado en una mezcla binaria de líquidos y dicha mezcla binaria.

Existen numerosos trabajos<sup>38-46</sup> en los que se estudia la adsorción preferencial, la solvatación total o ambas de sistemas polímero/líquido (1) + líquido (2). En el caso de los sistemas cosolventes<sup>11,40-46</sup> se observa que todos ellos presentan un máximo pronunciado en  $Y$  y generalmente un punto de inversión en  $\lambda$ .

Tabla 5.5.- Coeficientes de expansión,  $\alpha_n$ , de diferentes muestras de PMMA en AcN(1)+ BuOH(2), en función de  $\phi_1$ .

$\phi_1$	MUESTRA A $\alpha_n$	MUESTRA B $\alpha_n$	MUESTRA D $\alpha_n$
1	0,929	0,930	0,875
0,9	1,006	1,028	1,017
0,8	1,051	1,081	1,101
0,7	1,071	1,106	1,134
0,6	1,070	1,103	1,131
0,5	1,073	1,106	1,135
0,4	1,045	1,076	1,091
0,3	0,985	0,988	0,947

$\phi_1$	MUESTRA E $\alpha_n$	MUESTRA F $\alpha_n$
1	0,875	-
0,9	1,032	1,005
0,8	1,104	1,106
0,7	1,140	1,146
0,6	1,137	1,150
0,5	1,142	1,141
0,4	1,096	1,083
0,35	1,068	1,063

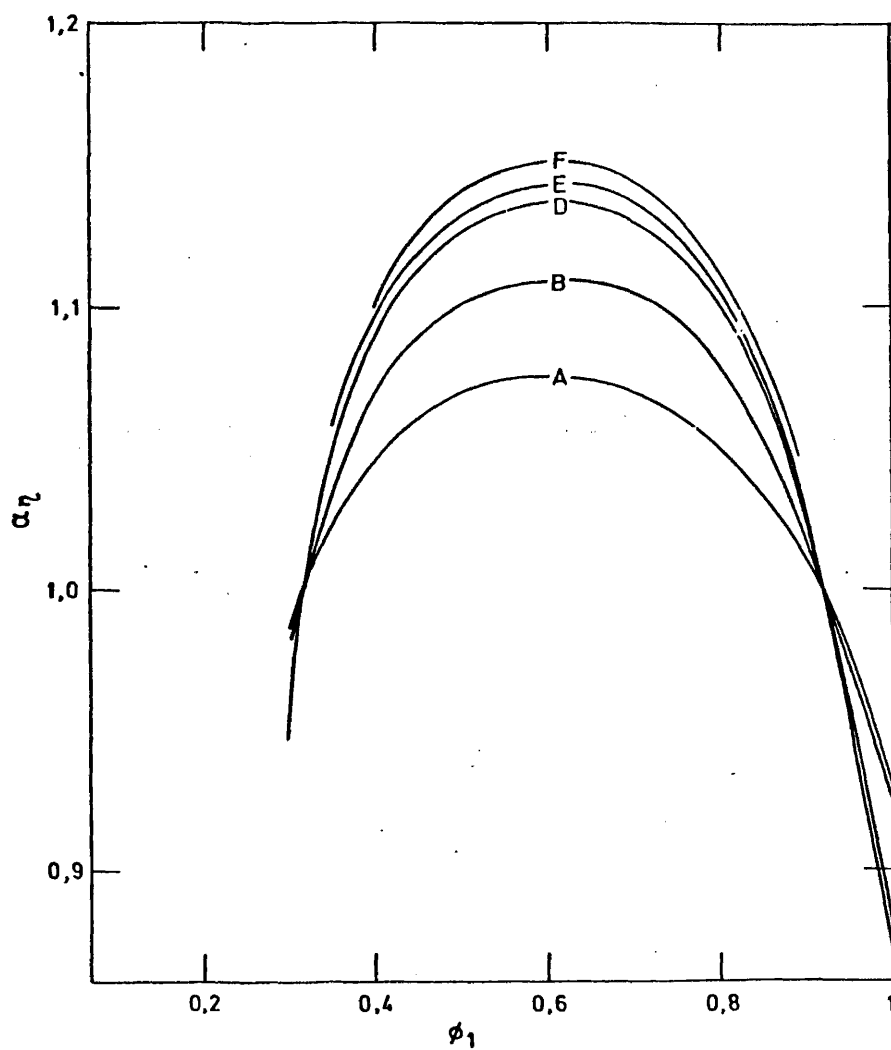


Figura 5.6.- Coeficiente de expansión lineal,  $\alpha_\eta$ , de diferentes muestras de PMMA en la mezcla AcN(1) + BuOH(2) a 25°C.

La composición a la que se encuentra situado el máximo en  $Y$  - puede o no coincidir con la correspondiente a la inversión en  $\lambda$ , dependiendo de la relación entre los volúmenes molares de los componentes de la mezcla de líquidos según se ha establecido a partir de las teorías termodinámicas<sup>47,48</sup>.

Se ha asociado el efecto cosolvente a la condición de inversión en  $\lambda$ , tratándola de justificar suponiendo que el polímero intenta mantener en su entorno la mezcla que le es más compatible (la correspondiente al máximo en  $A_2$ ), adsorbiendo selectivamente el componente deficitario en la mezcla. Sin embargo, es un hecho comprobado que el sistema PMMA/Bz+MeOH que no es cosolvente presenta un máximo en  $Y$  y una inversión en  $\lambda$ <sup>49</sup>, y por el contrario el sistema cosolvente PMMA/ClBu+Cl<sub>4</sub>C presenta un máximo en  $A_2$ , pero no inversión en  $\lambda$ <sup>50</sup>.

En el trabajo correspondiente a esta Memoria se ha estudiado la solvatación total y la adsorción preferencial de los sistemas PMMA/AcN + n-alcoholes (MeOH, PrOH y BuOH) según se describe en el capítulo 4. Como se ha puesto de manifiesto ninguno de los tres sistemas presenta inversión en  $\lambda$ ; en todo el rango de composiciones existe adsorción preferencial de AcN en los sistemas PMMA/AcN(1)+PrOH(2) y PMMA/AcN(1)+BuOH(2), mientras que el sistema PMMA/AcN(2)+MeOH(1) presenta adsorción selectiva del MeOH. Igualmente los tres sistemas poseen un máximo en la función  $Y$  como corresponde a su carácter cosolvente, siendo dicho máximo menos acusado en el sistema PMMA/AcN(2)+MeOH(1).

Zivný y Pouchlý<sup>47,48</sup> establecen que la variación de la solvatación total y la adsorción preferencial con la composición para un sistema polímero/líquido(1) + líquido(2), viene influida por la diferencia de tamaños de las moléculas que componen la mezcla de líquidos, que queda reflejada en el factor  $l-1$ ; por la diferencia en las afinidades que cada componente de la mezcla de líquidos tiene por el polímero, es decir,  $l_1-1$  y  $l_2-1$ ; y por supuesto, por la mútua interacción entre ambos

líquidos que se manifiesta a través de los valores de  $\chi_{12}$ .

Particularizando a nuestros sistemas, el parámetro de interacción PMMA/n-alcohol no puede ser calculado a partir de datos experimentales, dado el carácter no disolvente de los alcoholes. No obstante, será calculado a partir de la teoría, como se verá más adelante. Analicemos la variación de  $\lambda$  e  $Y$  en función de la composición, en base a los factores que influyen sobre ella, mencionados anteriormente.

La aparición de un máximo en  $Y$  e inversión en  $\lambda$ , está favorecida 1) por valores bajos de  $|1-1|$  y  $|\chi_{13}-\chi_{23}|$ , o bien por su compensación parcial<sup>47,48</sup>, dado que ambos factores representan efectos contrapuestos.  $|1-1|$  representa que está favorecida la entrada de las moléculas más pequeñas en la fase polímero hinchado, mientras que las grandes prefieren mantenerse en la mezcla de líquidos libre de polímero, lo que se justifica a través de la entropía combinatorial. Por su parte valores positivos de  $|\chi_{13}-\chi_{23}|$  a igualdad de afinidad de ambos líquidos por el polímero favorecerá la entrada del componente 2, que es el de mayor volumen molar. 2) Por valores positivos altos del parámetro  $\chi_{12}$ . Si  $\chi_{12}$  presenta valores positivos, esto indica que la interacción entre pares de moléculas 1-2 en el seno de la mezcla no está favorecida; por tanto, el sistema tenderá a minimizar dichos contactos, lo que se llevará a cabo mediante un desplazamiento de la composición de la mezcla en la fase polímero hinchado a  $x_1=0,5$ . Esto conduce a un aumento de contactos 1-2 en dicha fase y a una disminución en la mezcla de líquidos exterior al polímero, el balance de ambos efectos es que el número global de contactos 1-2 decrece en el sistema ya que en la fase polímero dichos contactos se ven perturbados por la presencia del polímero.

Dichos razonamientos termodinámicos han servido para explicar la variación de  $\lambda$  e  $Y$  con la composición de la mezcla en los sistemas cosolventes PMMA/AcN+ClBu<sup>46</sup> y PMMA/AcN+AcAm<sup>21</sup>.

Admitiendo como válida la comparación de los sistemas



PMMA/AcN+BuOH y PMMA/AcN+ClBu se observa que la relación de volúmenes molares,  $l=V_1/V_2$ , en ambos es parecida y que los valores de  $\chi_{12}$  del sistema AcN+ClBu<sup>23</sup> son similares a los del sistema AcN+BuOH (Capítulo 3). Sin embargo, en el sistema PMMA/AcN+ClBu se da una clara inversión en  $\lambda$  que no es encontrada para el PMMA/AcN+BuOH; la diferencia debe atribuirse a la distinta afinidad que presentan por el polímero el ClBu y el BuOH ya que mientras el último es no disolvente del PMMA, el ClBu es de poder disolvente semejante al del AcN<sup>46</sup>. La misma explicación es válida para el sistema PMMA/AcN+PrOH. En él, se observa que la adsorción selectiva de AcN es, en magnitud, menor en todo el rango de composición a la encontrada para el sistema PMMA/AcN+BuOH. Tal vez esto sea atribuible a los valores más bajos de los parámetros  $\chi_{12}$  y  $l$  en la mezcla AcN+PrOH.

Si se trata de explicar con los anteriores argumentos termodinámicos el comportamiento del sistema PMMA/AcN+MeOH es preciso fijarse en que el MeOH tiene un volumen molar menor que el AcN, la interacción AcN-MeOH está menos desfavorecida que en los dos casos anteriores y dado que el AcN y el MeOH poseen un volumen libre similar, la mezcla AcN+MeOH será la mezcla en la que el alcohol mantenga en menor grado su asociación. Todas estas razones pueden contribuir a explicar la adsorción selectiva de MeOH en todo el rango de composiciones accesibles al sistema.

Resumiendo, tanto el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2) que se ha estudiado por medidas de temperatura de separación de fases<sup>18,51,52</sup> como los sistemas PMMA/AcN(1)+PrOH(2) y PMMA/AcN(2)+MeOH(1) exhiben un máximo en la función  $\gamma$  a una determinada composición de mezcla, de acuerdo con su comportamiento cosolvente, que nos confirma el aumento del poder disolvente de las diferentes mezclas AcN+n-alcohol frente a los líquidos puros por separado. No obstante, a pesar de su carácter cosolvente no se encuentra inversión en la adsorción preferencial en ninguno de los tres casos estudiados, dicho comportamiento, observado también en el sistema cosolvente PMMA/Cl<sub>4</sub>C+ClBu<sup>50</sup>, permi-

te separar el carácter cosolvente de un sistema de la existencia de una inversión en la adsorción preferencial, en contra de lo que era admitido hasta el momento<sup>53</sup>.

5.3.1.- Predicción de la solvatación total y adsorción preferencial en los sistemas PMMA lineal/AcN+alcoholes a través de las teorías termodinámicas.

En el presente apartado se trata de hacer un estudio de los sistemas PMMA/AcN+n-alcoholes a la luz de las teorías termodinámicas de las disoluciones de polímero. Para ello, previamente se hará un breve resumen en el que se recojan las expresiones que van a ser utilizadas y que están basadas en el formalismo de Flory-Huggins (FH) y en el formalismo, más reciente de Flory-Prigogine-Patterson (FPP).

El tratamiento teórico de la función  $Y$  y de  $\lambda$  está basado en la teoría de red para disoluciones de polímero de Flory-Huggins, aplicable a sistemas no polares o débilmente polares en los que no se dan interacciones fuertes; en estos términos Schultz y Flory<sup>54</sup> desarrollan un tratamiento termodinámico para la adsorción preferencial y posteriormente Read<sup>55</sup> da una expresión explícita para  $\lambda$

$$\lambda = -\phi_1\phi_2\bar{v}_3 \frac{1 - 1 + \chi_{13} - 1\chi_{23} + \chi_{12}(\phi_1 - \phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2} \quad (5.10)$$

en la que todos los símbolos han sido definidos anteriormente.

Posteriormente Pouchlý, Zivný y Solc<sup>23</sup> expresan  $\lambda$  e  $Y$  en términos de las derivadas parciales de la energía libre de mezcla  $\Delta G^M$  con respecto a la composición de la mezcla,  $M_{11}$ ,  $M_{13}$ , y  $M_{33}$  que constituyen las condiciones de equilibrio de un ovinillo hinchado en un disolvente binario

$$Y = \frac{V_1}{2RT} \left[ M_{33} - M_{11} \left( \frac{\lambda}{\bar{v}_3} \right)^2 \right] \quad (5.11)$$

$$\lambda = -\bar{v}_3 \frac{M_{13}}{M_{11}} \quad (5.12)$$

A través de la ecuación (5.11), haciendo nulo el segundo término, es decir, despreciando la influencia de la adsorción preferencial sobre Y, que es lo que se ha llamado aproximación de líquido único (suponer la composición de la mezcla exterior la ovillejo igual a la interior), y sustituyendo la expresión de  $\Delta G^M$  que aporta la teoría de FH se obtiene<sup>10</sup>

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 X_{12} \quad (5.13)$$

donde  $Y_{13}$  es el valor de Y para  $\phi_1=1$ .

No obstante, (5.10) y (5.13) sobreestiman los valores tanto de  $\lambda$  como de Y, dado que la teoría de FH sobrevalora la cantidad de disolvente que interacciona con el polímero.

Si se tiene en cuenta en (5.13) la adsorción preferencial se obtiene una expresión más complicada de  $Y$ <sup>54</sup>, que si bien aporta valores más bajos para este parámetro, no llega a reproducir los resultados experimentales.

En vista de estos resultados, la teoría de FH se modificó introduciendo un parámetro ternario  $\chi_T$ <sup>55,56</sup>. La introducción de dicho parámetro en la expresión de  $\lambda$  propuesta por Read<sup>55</sup> conduce a

$$\lambda = -\phi_1 \phi_2 \bar{v}_3 \frac{1 - 1 + \chi_{13} - 1\chi_{23} + (\chi_{12} - \chi_T)(\phi_1 - \phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2} \quad (5.14)$$

y la función Y se expresa en términos de  $\chi_T$

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 (\chi_{12} - 2\chi_T) \quad (5.15)$$

El parámetro  $\chi_T$  se entiende que representa el cambio en la interacción entre las moléculas de disolvente 1 - disolvente 2 cuando ambos están en la vecindad de un segmento de po

límero. Se ha sugerido<sup>49</sup> que  $\chi_T$  se introducía en la teoría con objeto de tener en cuenta el efecto de no azar. Sin embargo, - al no existir un esquema teórico para calcular  $\chi_T$  se ha considerado siempre como un parámetro ajustable de la teoría.

Con objeto de buscar un mayor acuerdo entre resultados teóricos y experimentales ha sido necesario a veces hacer extensiones semiempíricas de la teoría de FH, esto condujo a - considerar: a los parámetros de interacción  $\chi_{i3}$  ( $i=1,2$ ) función de la composición de polímero  $v_3$ <sup>56</sup>, al parámetro  $\chi_{12}$  función de la composición de la mezcla  $\phi_1$ , y a  $\chi_T$  función de ambas variables  $\phi_1$  y  $v_3$ , obteniéndose las siguientes expresiones para  $\lambda$  e  $Y$

$$\begin{aligned} \lambda = & -\bar{v}_3 \{1-1 + \chi_{13} - 1\chi_{23} + (\chi_{12}-\chi_T) (\phi_1-\phi_2) - \\ & - \left[ \frac{d\chi_{12}}{d\phi_1} - \left( \frac{\partial \chi_T}{\partial u_i} \right) v_3 \right] \phi_1 \phi_2 \} \phi_1 \phi_2 / \{1\phi_1 + \phi_2 - \\ & - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2 + 2(\phi_2-\phi_1)\phi_1\phi_2 \frac{d\chi_{12}}{d\phi_1} + \phi_1^2\phi_2^2 \frac{d^2\chi_{12}}{d\phi_1^2} \} \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 \left[ \chi_{12} - 2\chi_T + (\partial \chi_T / \partial v_3) u_i \right] \quad (5.17)$$

donde  $u_i$  es la composición de la mezcla de líquidos dentro del ovillo ( $u_1+u_2=1$ ) y  $v_3$  la fracción en volumen de polímero en la misma región ( $v_1+v_2+v_3=1$ ).

Estas expresiones son aplicadas en aquellos casos en que resulta una aproximación muy drástica suponer  $\chi_{12}$  constante en función de la composición como en el caso PMMA/ Bz + MeOH<sup>49,56</sup>.

Hasta aquí han sido expuestas las expresiones de  $Y$  y  $\lambda$  basadas en el modelo clásico de red que dadas las deficiencias<sup>57</sup> que presenta, es incapaz de reproducir en la mayoría de los casos el comportamiento experimental. Con objeto de subsa-

nar las diferencias entre los resultados experimentales y los previstos por la teoría, se han propuesto expresiones para  $Y$  y  $\lambda$  de acuerdo al formalismo de Flory-Prigogine y Patterson<sup>57,59</sup> que abandona el modelo de red rígida para la disolución y se diferencia del de FH en dos aspectos fundamentales, por un lado tiene en cuenta la diferencia en el volumen libre entre los líquidos y el polímero y por otro considera que las interacciones tienen lugar en la superficie molecular, por lo que dichas interacciones dependen del área expuesta por las moléculas y no de su volumen como se suponía en FH. Las expresiones de  $Y$  y  $\lambda$  deducidas a partir de la teoría de FPP fueron recalculadas por Pouchlý y Patterson<sup>58</sup> y Horta<sup>59</sup>, respectivamente, sustituyendo en (5.11) y (5.12)  $\Delta G^M$  deducido a partir de la teoría de FPP

$$Y = \phi_1 Y_{13} + \phi_2 Y_{23} + \phi_1 \phi_2 (s^2 - s\alpha - \alpha') (\tilde{V}_1 / \tilde{V}_3)^2 \epsilon_{12} \quad (5.18)$$

$$\lambda = -\tilde{V}_3 \frac{V_1}{V_2} \frac{(1-1)+s(\epsilon_{13}-1\epsilon_{23})+(s-\alpha)\epsilon_{12}(\phi_1-\phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 + 2\epsilon_{12}\phi_1\phi_2} \phi_1\phi_2 \quad (5.19)$$

donde

$$s \equiv s_3/s_1 \quad (5.20)$$

$$\alpha \equiv \alpha_1 T \frac{P_3^*}{P_1^*} \left(1 - \frac{T_1^*}{T_3^*}\right) \quad (5.21)$$

$$\alpha' = \alpha \frac{P_3^*}{P_1^*} \quad (5.22)$$

donde  $\tilde{V}_i$  es el volumen molar reducido;  $s_i$  es la relación superficie/volumen;  $P_i^*$  y  $T_i^*$  son la presión y temperatura características<sup>57</sup>;  $\alpha_i$  es coeficiente de expansión térmica y  $\epsilon_{ij}$  son los parámetros de interacción definidos como<sup>57</sup>

$$\epsilon_{ij} = (-h_i/RT) X_{ij}/P_i^* \quad (5.23)$$

siendo  $h_i$  la energía configuracional y  $X_{ij}$  los parámetros de -

interacción definidos por Flory<sup>57</sup>.

La expresión (5.18) se ha obtenido bajo la aproximación - de líquido único; existe otra expresión<sup>57</sup> para  $\chi$  basada en la teoría FPP en la que se tiene en cuenta la influencia de la adsorción preferencial.

Tanto las expresiones (5.18) como (5.19) van sujetas a - aproximaciones con objeto de no complicar el cálculo. Así, se desprecian las diferencias de volumen libre y de relación superficie/volumen existentes entre los dos líquidos frente a - las diferencias existentes con el polímero, y la mezcla de líquidos se considera como un disolvente de propiedades intermedias entre los dos líquidos que la componen. Por ello,  $P_1^*$ ,  $T_1^*$ ,  $\alpha_1$ ,  $s_1$  y  $\tilde{V}_1$  que aparecen en las expresiones anteriores corresponden a valores promediados entre los correspondientes a los líquidos que forman la mezcla y  $\epsilon_{12}$  puede igualarse a  $\chi_{12}$ . Sin embargo, en la expresión (5.19) aparece el término  $(\epsilon_{13} - \epsilon_{23})$ , que no puede ser igualado al que correspondería si hicieramos el cambio de  $\epsilon_{ij}$  por  $\chi_{ij}$  como en la mezcla de líquidos, sino que la conversión ha de realizarse según la expresión<sup>59</sup>

$$\begin{aligned} \epsilon_{13} - \epsilon_{23} = (s - \alpha)^{-1} \left\{ \left( \frac{1 - \alpha}{2} \right) \left[ 1 - \left( \frac{\tilde{V}_3}{\tilde{V}_1} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left( \frac{\tilde{V}_3}{\tilde{V}_1} \right)^2 (\chi_{13} - \chi_{23}) \right\} \end{aligned} \quad (5.24)$$

que sustituida en (5.19) conduce<sup>59</sup>

$$\lambda = -\tilde{V}_3 \frac{H'(1 - \alpha) + H^{-1}(\chi_{13} - \chi_{23}) + H\chi_{12}(\phi_1 - \phi_2)}{1\phi_1 + \phi_2 - 2\chi_{12}\phi_1\phi_2} \phi_1\phi_2 \quad (5.25)$$

con

$$H' = \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_3} \left[ 1 - \frac{1 - (\tilde{V}_3/\tilde{V}_1)^2}{2(s - \alpha)} \right] \quad (5.26)$$

$$H = \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_3} (s-\alpha) \quad (5.27)$$

La ecuación (5.25) que utilizaremos en cálculos posteriores, corresponde a la expresión de  $\lambda$  basada en la teoría de FPP y se emplea más frecuentemente que la expresión (5.19).

A continuación las expresiones que han sido descritas en el presente apartado van a ser utilizadas con objeto de comparar los resultados teóricos con los experimentales de  $\lambda$  e  $Y$  de los sistemas PMMA/AcN + n-alcoholes (BuOH, PrOH y MeOH).

No obstante, según hemos podido comprobar en las expresiones recogidas aquí, su aplicación requiere el conocimiento de los parámetros de interacción binarios  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$  y  $\chi_{23}$ .

$\chi_{12}$  para las mezclas AcN + BuOH y AcN + PrOH se ha obtenido de los datos de  $G^E$  a 25°C que se dan en el Capítulo 3 de este trabajo y para el AcN + MeOH de datos bibliográficos<sup>60</sup> de  $G^E$  a 30°C, mediante la expresión

$$\chi_{12} = (x_1\phi_2)^{-1} [G^E/RT + x_1\ln(x_1/\phi_1) + x_2\ln(x_2/\phi_2)] \quad (5.28)$$

En las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 se da la representación de  $\chi_{12}$  vs.  $\phi_1$  para los sistemas PMMA/AcN + n-alcoholes estudiados en este trabajo.

El parámetro de interacción PMMA/AcN se obtiene de los resultados experimentales de  $A_2$  a 25°C dados en el Capítulo 4 - que nos permiten calcular  $Y_{13}$  y de ahí  $\chi_{13}$  con la expresión

$$\chi_{13} = \frac{1}{2} - \frac{V_i}{V_1} Y_{(\phi_i=1)} \quad (5.29)$$

donde  $V_i$  representa volumen molar de componente  $i$ .

141

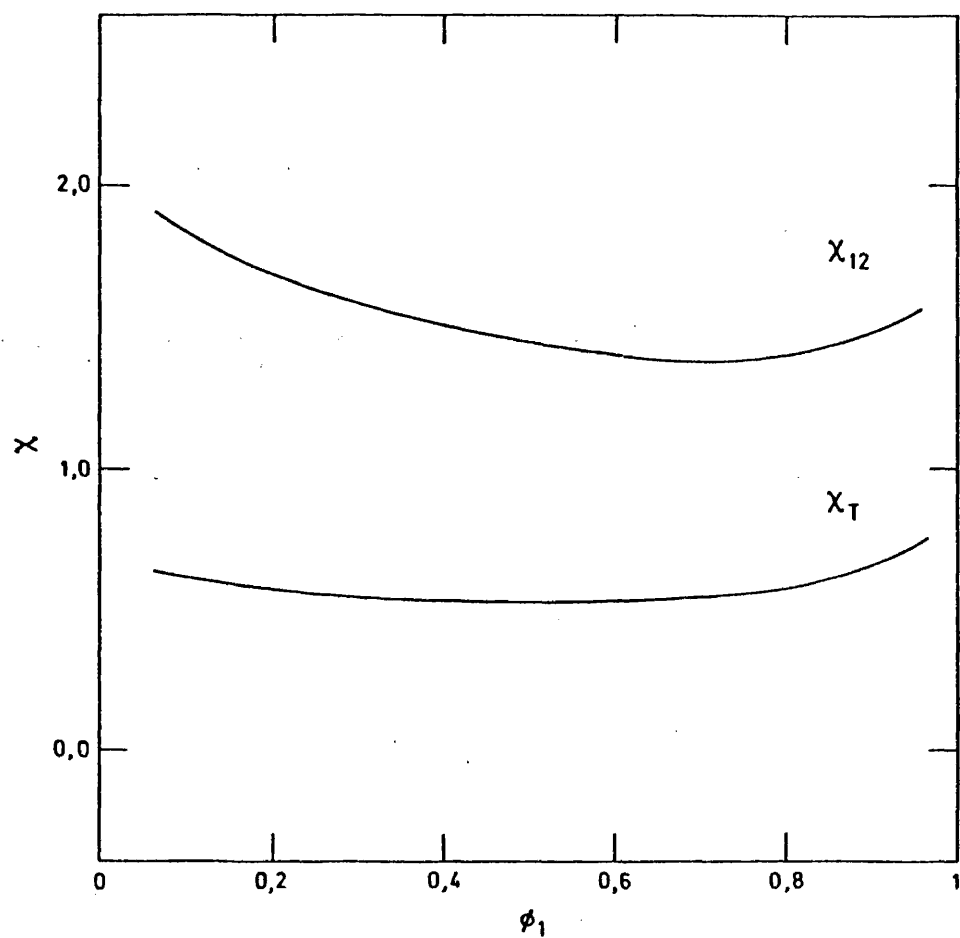


Figura 5.7.- Parámetros de interacción a 25°C en función de la composición de mezcla.  $\chi_{12}$  parámetro de interacción binario de la mezcla AcN(1) + BuOH(2).  $\chi_T$  parámetro de interacción ternario para el sistema cosolvente PMMA/AcN(1)+BuOH(2).



142

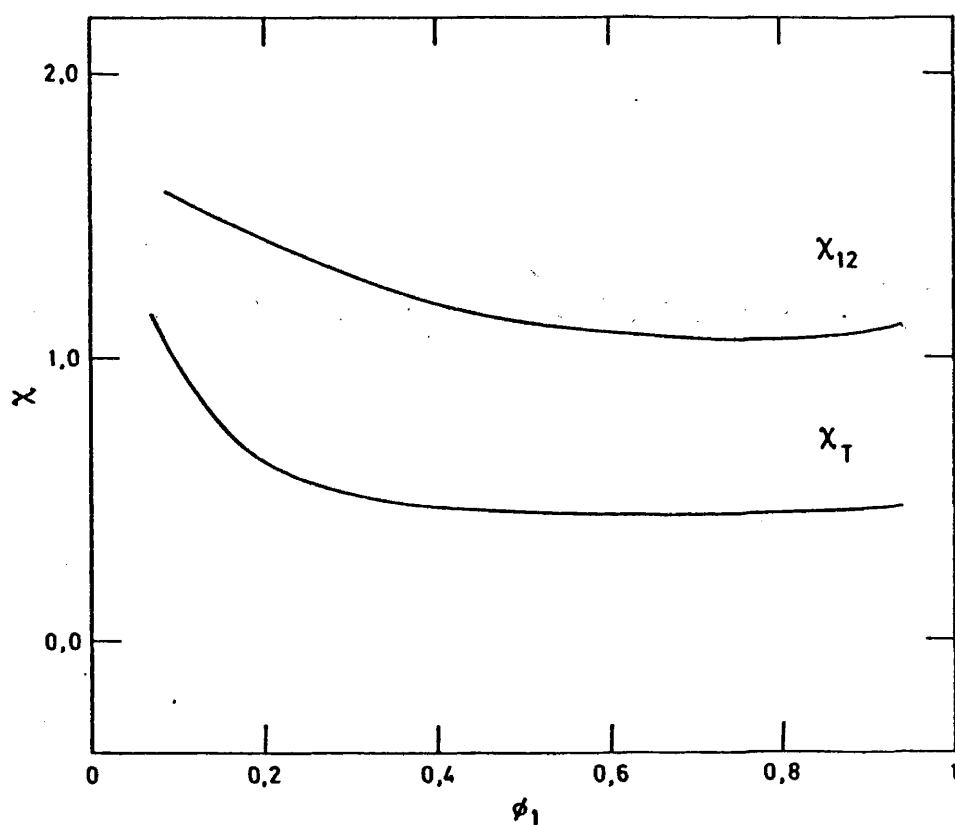


Figura 5.8.- Parámetros de interacción a 25°C en función de la composición de mezcla.  $\chi_{12}$  parámetro de interacción binario de la mezcla AcN(1) + PrOH(2).  $\chi_T$  parámetro de interacción ternario para el sistema cosolvente PMMA/ AcN(1)+PrOH(2).

143

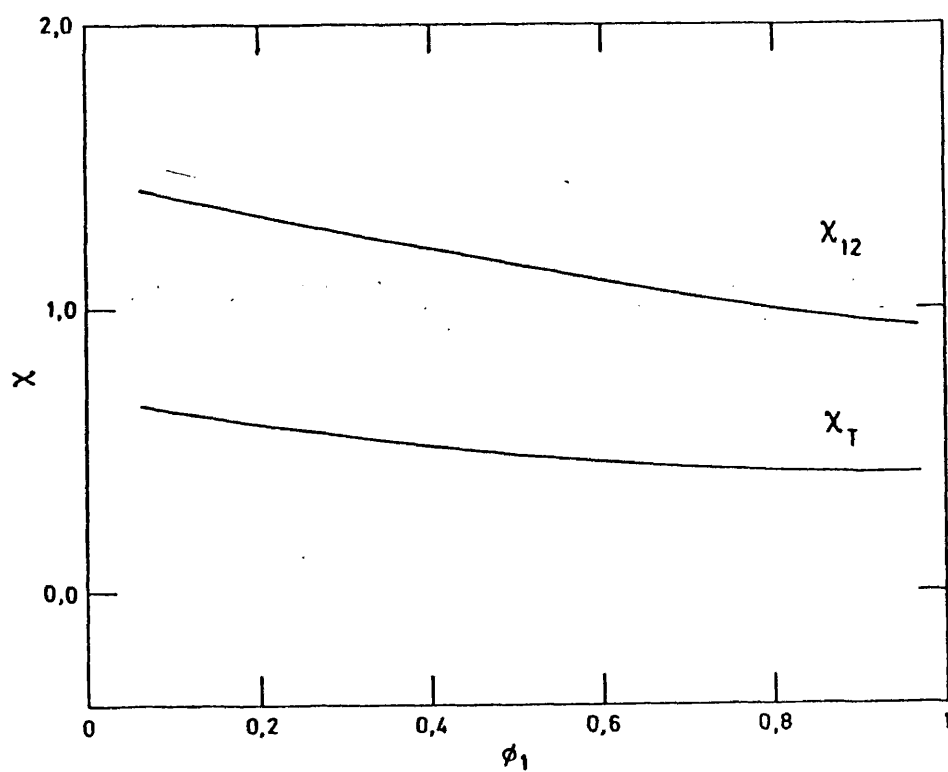


Figura 5.9.- Parámetros de interacción a 25°C en función de la composición de mezcla.  $\chi_{12}$  parámetro de interacción binario de la mezcla AcN(2) + MeOH(1).  $\chi_t$  parámetro de interacción ternario para el sistema cosolvente PMMA/AcN(2)+MeOH(1).

Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente el parámetro de interacción PMMA/alcohol no puede ser obtenido directamente de medidas experimentales, por lo que es necesario calcularlo. Un procedimiento podría haber sido la extrapolación de los datos de  $Y$  correspondientes al sistema ternario en función de la composición a  $\phi_1=0$ ; sin embargo, Zivný, Pouchlý y Solc<sup>49</sup> no recomiendan este método para calcular el parámetro de interacción PMMA/MeOH si el rango de extrapolación es amplio, como ocurre en el sistema PMMA/Bz+MeOH<sup>14</sup>. Wolff y Blaum<sup>61</sup> calculan el parámetro de interacción PMMA/sec-BuOH en función de la temperatura a través de la teoría de Prigogine Patterson<sup>62,63</sup> y con datos de  $A_2$  en función de  $T$ .

Nosotros hemos calculado los diferentes valores de los parámetros de interacción PMMA/alcohol igualando la expresión (5.18) de  $Y$  a cero para la composición  $\phi_1$  más rica en AcN a la que se anula  $A_2$ .

Los valores de  $Y_{i3}$  ( $i=2$  para BuOH y PrOH;  $i=1$  para MeOH) mediante el procedimiento anterior se convierten en valores de  $\chi_{i3}$  con la expresión (5.28). En la Tabla 5.6 se recogen los valores de  $\chi_{i3}$  experimentales en el caso de PMMA/AcN y calculados en el caso de PMMA/alcohol, junto a la composición  $\phi_1$  a la que se ha realizado el cálculo en el caso de estos últimos.

Tabla 5.6.- Parámetros de interacción del PMMA en AcN, BuOH, PrOH y MeOH a 25°C

MEZCLA BINARIA	$\chi_{13}$	$\chi_{23}$
AcN(1)+BuOH(2)	0,509	0,70 <sup>a</sup>
AcN(1)+PrOH(2)	0,509	0,55 <sup>b</sup>
AcN(2)+MeOH(1)	0,56 <sup>c</sup>	0,509

a) calculado con (5.18), con  $Y=0$  y  $\phi_1=0,93$

b) calculado con (5.18), con  $Y=0$  y  $\phi_1=0,94$

c) calculado con (5.18), con  $Y=0$  y  $\phi_1=0,09$

Los valores de  $s_1$ ,  $P_1^*$ ,  $T_1^*$ ,  $\tilde{V}_1$  y  $\alpha_1$  para las mezclas de líquidos AcN+BuOH, AcN+PrOH y AcN+MeOH se dan en la Tabla 5.7 como ha sido mencionado dichos valores se obtienen como promedios de los correspondientes a los líquidos puros que se dan en la Tabla 3.7 del Capítulo 3 para AcN, BuOH y PrOH; los valores para MeOH que no aparecen en dicha Tabla se obtienen de la misma forma que se explica en el Capítulo 3 para AcN, BuOH y PrOH.

Las magnitudes que se refieren al polímero  $\tilde{V}_3$ ,  $T_3^*$ ,  $V_3^*$ ,  $P_3^*$  y  $s_3$  se dan en la Tabla 5.8 y están tomados de la referencia 46. El valor de  $s_3$  se ha obtenido<sup>18</sup> considerando la cadena de polímero como un cilindro cuyo eje es la cadena compuesta por los carbonos  $C^\alpha$  y el radio se obtiene a partir del valor de  $V_3^*$ .

Con todos los datos anteriores y las expresiones (5.20), (5.21) y (5.22) se calcula  $s$ ,  $\alpha$  y  $\alpha'$  para los tres sistemas estudiados. Los valores de dichas magnitudes se recogen en la Tabla 5.9.

A veces el valor de  $s$  se considera como un parámetro ajustable de la teoría lo mismo que ocurre con  $\chi_T$  en el caso de la formulación clásica. Nosotros así lo consideraremos cuando sea necesario, ajustando los datos experimentales de  $Y$  a la teoría.

#### A) Sistema PMMA / AcN(1) + BuOH(2)

Los valores de  $Y$  calculados con la expresión (5.13) son un orden de magnitud superior a los experimentales, alcanzándose el máximo a  $\phi_1=0,15$  con  $Y=0,283$ , como se puede ver ni siquiera se predice la localización del máximo.

En la Figura 5.10 se representa  $\lambda$  calculada con la expresión 5.9. No existe acuerdo alguno entre los valores teóricos y los experimentales ya que la teoría predice un punto de inversión en  $\lambda$  a  $\phi_1=0,6$  y una adsorción preferencial bastante pronunciada de BuOH inexistente en los resultados experimentales.

Tabla 5.7.- Coeficientes de expansión térmica, superficie externa, volumen reducido y parámetros característicos de las mezclas AcN + alcohol.

MEZCLA	$s_1 \cdot 10^{-8} / \text{cm}^{-1}$	$P_1^* / \text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_1^* / \text{K}$	$\tilde{V}_1$	$\alpha_1 \cdot 10^{-3} / \text{K}^{-1}$
AcN + BuOH	1,055	575	4850	1,283	1,185
AcN + PrOH	1,06	568	4840	1,284	1,189
AcN + MeOH	1,09	560	4535	1,311	1,325

Tabla 5.8.- Superficie externa, volumen reducido y parámetros de reducción del PMMA.

POLIMERO	$s_3 \cdot 10^{-8} / \text{cm}^{-1}$	$P_3^* / \text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_3^* / \text{K}$	$\tilde{V}_3$	$V_3^* / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
PMMA	0,53	455	7380	1,153	0,701

les.

Tabla 5.9.- Relación superficie/volumen y parámetros  $\alpha$  y  $\alpha'$  de los sistemas PMMA/AcN + alcoholes.

SISTEMA	s	$\alpha$	$\alpha'$
PMMA/AcN+BuOH	0,502	0,0958	0,0757
PMMA/AcN+PrOH	0,500	0,0977	0,0782
PMMA/AcN+MeOH	0,485	0,1237	0,1005

Haciendo coincidir los valores experimentales de  $\bar{Y}$  con los aportados por la expresión (5.15) se ha calculado el parámetro  $\chi_T$  en función de  $\phi_1$  que aparece en la Figura 5.7, con estos datos se ha calculado con (5.14)  $\lambda$ , que como se ve en la Figura 5.10 tampoco estos nuevos valores teóricos coinciden con los resultados experimentales, siendo predicha una inversión a  $\phi_1=0,7$  y una adsorción preferencial menos pronunciada de BuOH que en el caso anterior.

Dado que la variación de  $\chi_{12}$  con la composición  $\phi_1$  es muy acusada como se muestra en la Figura 5.7 se ha calculado  $\lambda$  con la expresión (5.16) donde se ha tomado  $(\partial\chi_T/\partial u_1)_{v_3} = d\chi_T/d\phi_1$  - que se ha calculado a partir de los valores de  $\chi_T^3$  de la Figura 5.7, al igual que  $d\chi_{12}/d\phi_1$  y  $d^2\chi_{12}/d\phi_1^2$ . La variación de  $\chi_T$  con  $v_3$  no se ha considerado por lo que la expresión (5.17) se reduce a la (5.15).

En los resultados de  $\lambda$  así calculados representados en la Figura 5.10 se observa un mejor acuerdo entre resultados teóricos y experimentales para  $\phi_1 > 0,7$ ; sin embargo, la teoría predice de nuevo una inversión a  $\phi_1=0,68$ .

En la Figura 5.11 aparece la representación de  $\bar{Y}$  experimental y de  $\bar{Y}$  calculada con la expresión (5.18).

Con el valor de s dado en la Tabla 5.8 y con  $s=0,545$  que -

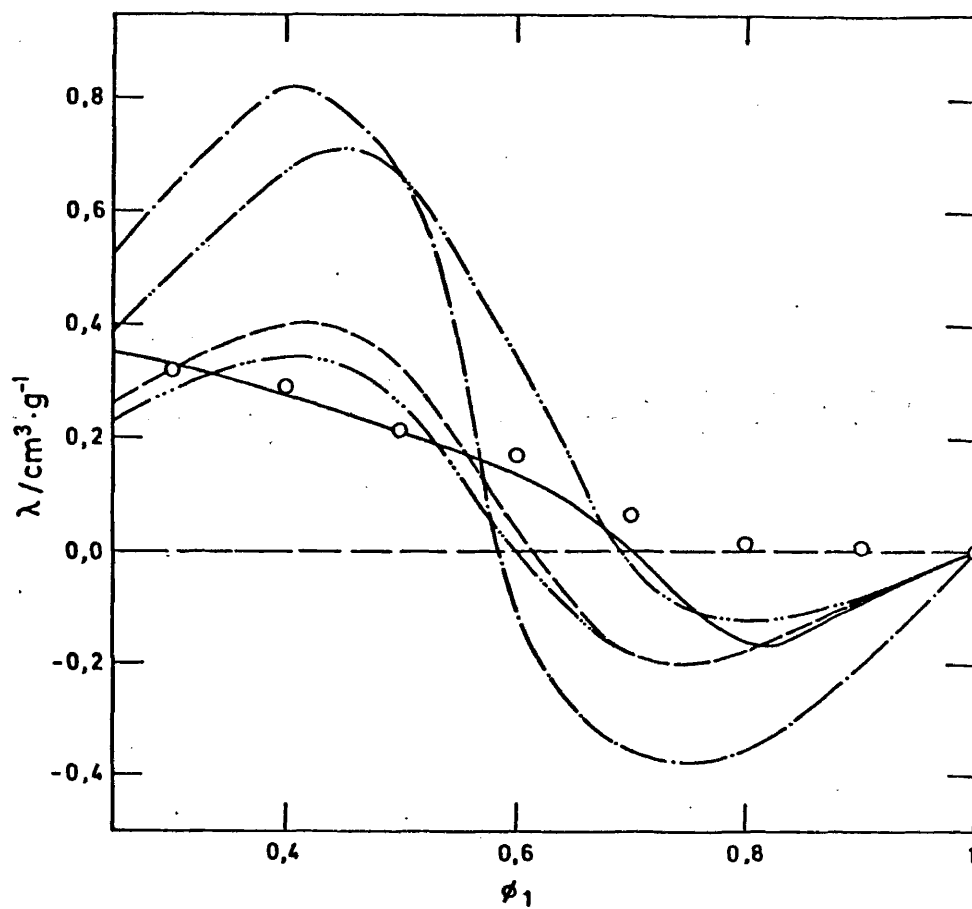


Figura 5.10.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , para el sistema cosolvente PMMA/AcN(1) + BuOH(2). Experimental (o), FH con  $\chi_T=0$  (-:--), FH con  $\chi_T$  variable (-...-), FPP con  $s=0,502$  (-....-), FPP con  $s=0,545$  (---), FH con  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$ ,  $\chi_{23}$  función de la composición (—).

149

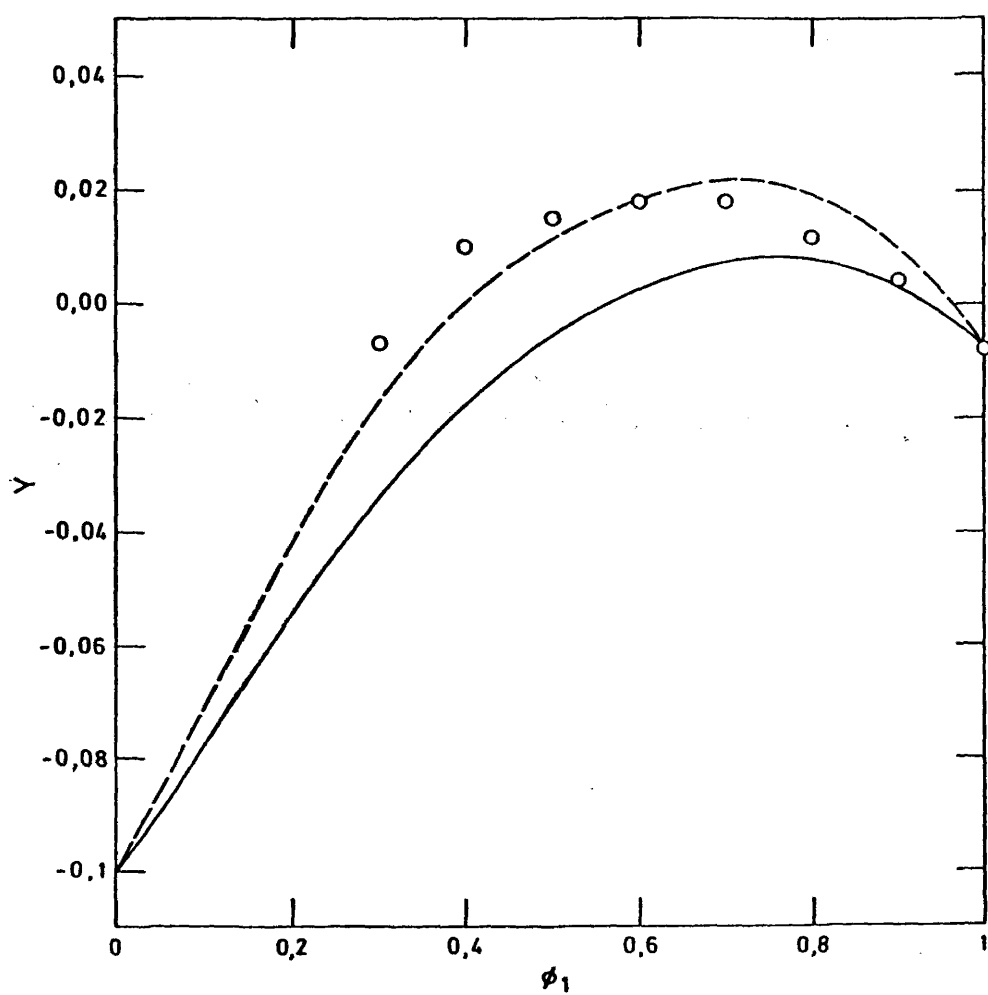


Figura 5.11.- Solvatación total para el sistema cosolvente -  
PMMA/AcN(1) + BuOH(2) en función de la composición de la mezcla. Experimental (o), FPP con  $s=0,502$  (—), FPP con  $s=0,545$ (---).



resulta de ajustar los valores suministrados por la expresión (5.17) a los experimentales. Como ocurre en el sistema PMMA/AcN+ClBu el valor de  $s$  geométrico no da acuerdo entre los datos experimentales y teóricos infravalorando los valores de  $Y$ ; un valor de  $s$  superior, si bien mejora las predicciones teóricas en cuanto al orden de valores no conduce a la predicción del máximo que experimentalmente se da a  $\phi_1=0,60$  y teóricamente a  $\phi_1=0,7$ . Dicho desplazamiento no puede ser atribuido a no tener en cuenta el efecto de  $\lambda$  sobre  $Y$  ya que dicho efecto desplazaría aún más el máximo teórico respecto al experimental.

Tampoco encontramos acuerdo entre la teoría y los datos experimentales utilizando la expresión (5.25) para calcular  $\lambda$  con los valores de  $s$  antes mencionados, las predicciones teóricas vuelven a coincidir en una inversión en  $\lambda$  localizada a  $\phi_1=0,55$  y  $\phi_1=0,62$  cuando utilizamos para  $s$  el valor geométrico o el ajustado, respectivamente (ver Figura 5.10).

#### B) Sistema PMMA / AcN (1) + PrOH(2)

De nuevo la expresión (5.13) predice valores de  $Y$  un orden de magnitud superior a los experimentales con un máximo de  $Y=0,253$  a  $\phi_1=0,55$ , mejor situado respecto al experimental que en el sistema anterior. Los valores de  $\chi_T$  en función de  $\phi_1$ , calculados de la manera antes mencionada se dan en la Figura 5.8.

En la Figura 5.12 se da  $\lambda$  calculada según (5.10) y (5.14) con  $\chi_T=0$  y  $\chi_T$  variable, respectivamente, no se encuentra acuerdo alguno entre la teoría y los datos experimentales, apareciendo inversión en  $\lambda$  en ambos casos a  $\phi_1=0,57$  y  $\phi_1=0,65$ , según  $\chi_T=0$  o variable.

Si se considera la variación de  $\chi_{12}$  y  $\chi_T$  con  $\phi_1$  a través de la expresión (5.16) no se gana acuerdo entre los datos experimentales y teóricos,  $\lambda=0$  a  $\phi_1=0,65$ , y la adsorción de AcN se predice por defecto.

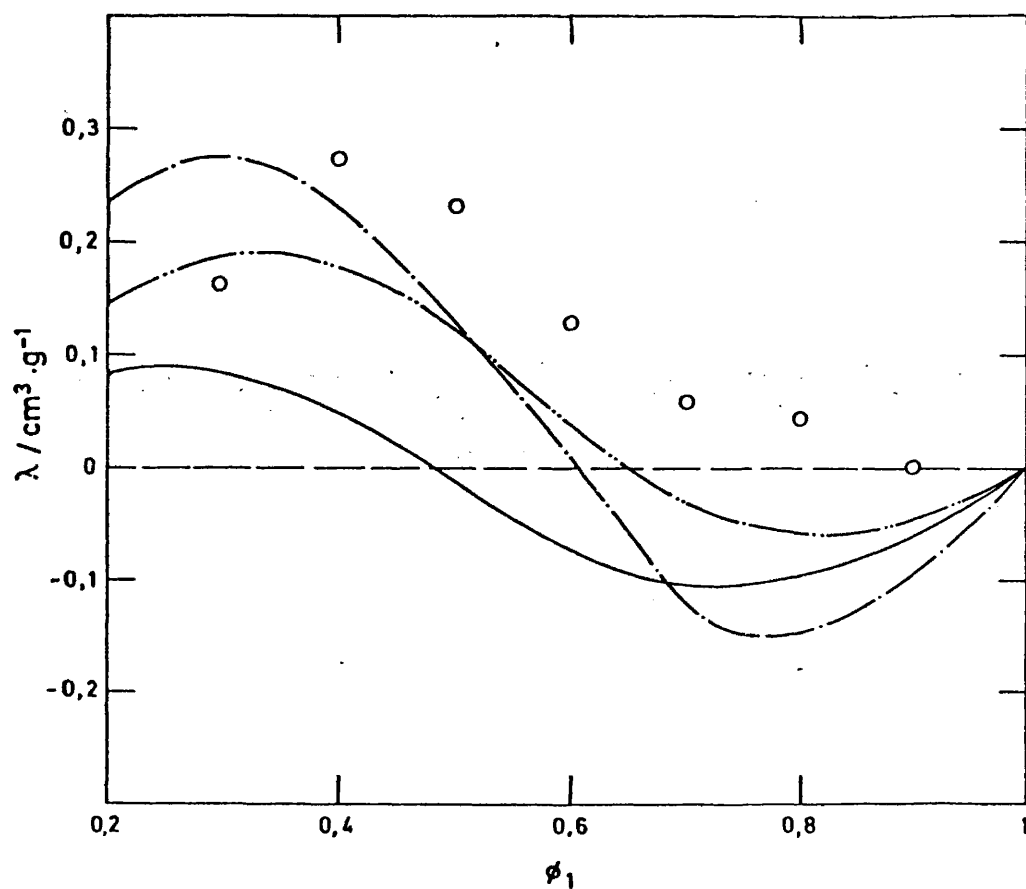


Figura 5.12.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , para el sistema cosolvente PMMA/AcN(1) + ProH(2). Experimental (o), FH con  $\chi_T=0$  (---), FH con  $\chi_T$  variable (-.-.-), FPP con  $s=0,500$  (—)

Al utilizar la teoría más elaborada de FPP se encuentra que el valor de  $s$  de la Tabla 5.8 predice bastante bien los valores de  $Y$  a través de la expresión (5.18) como se ve en la Figura 5.13.

Si bien se observa que los valores de  $Y$  calculados son ligeramente superiores a los experimentales, sobre todo a composiciones más ricas en  $\text{PrOH}$ , no se ha considerado oportuno calcular un  $s$  ajustable en este caso, pues su valor sería muy próximo al  $s$  geométrico.

Dicho acuerdo no se hace extensible a los valores de  $\lambda$ , - como se desprende de la Figura 5.12, calculados con  $s$  geométrica a través de la expresión (5.25).

#### C) Sistema PMMA / MeOH (1) + AcN (2)

Los valores calculados de  $Y$  a través de la expresión (5.13) en este caso son, al igual que en los dos casos anteriores, - muy superiores a los experimentales, y el máximo se predice a  $\phi_1=0,4$  mientras que experimentalmente está situado a  $\phi_1=0,25$ .

Tampoco  $\lambda$  en este caso, calculado mediante (5.10) y (5.15) con  $\chi_T=0$  y los valores de  $\chi_T$  en función de  $\phi_1$  dados en la Figura 5.9, muestra acuerdo con los resultados experimentales. según se comprueba en la Figura 5.14.

No obstante en los dos casos se predice adsorción de MeOH en el rango  $\phi_1=0 - 0,5$ , en el que están realizadas las medidas experimentales, si bien la adsorción de MeOH encontrada experimentalmente es más elevada que la supuesta por la teoría. Los puntos a los que  $\lambda=0$  son  $\phi_1=0,53$  y  $\phi_1=0,55$  para  $\chi_T=0$  y  $\chi_T$  variable, respectivamente.

Si se considera  $\chi_{12}$  y  $\chi_T$  función de  $\phi_1$  la predicción de con (5.16) no mejora nada, encontrando  $\lambda=0$  a  $\phi_1=0,45$  y menos - adsorción de MeOH que en los dos casos anteriores.

La utilización del valor de  $s$  geométrico (Tabla 5.8) en -

153

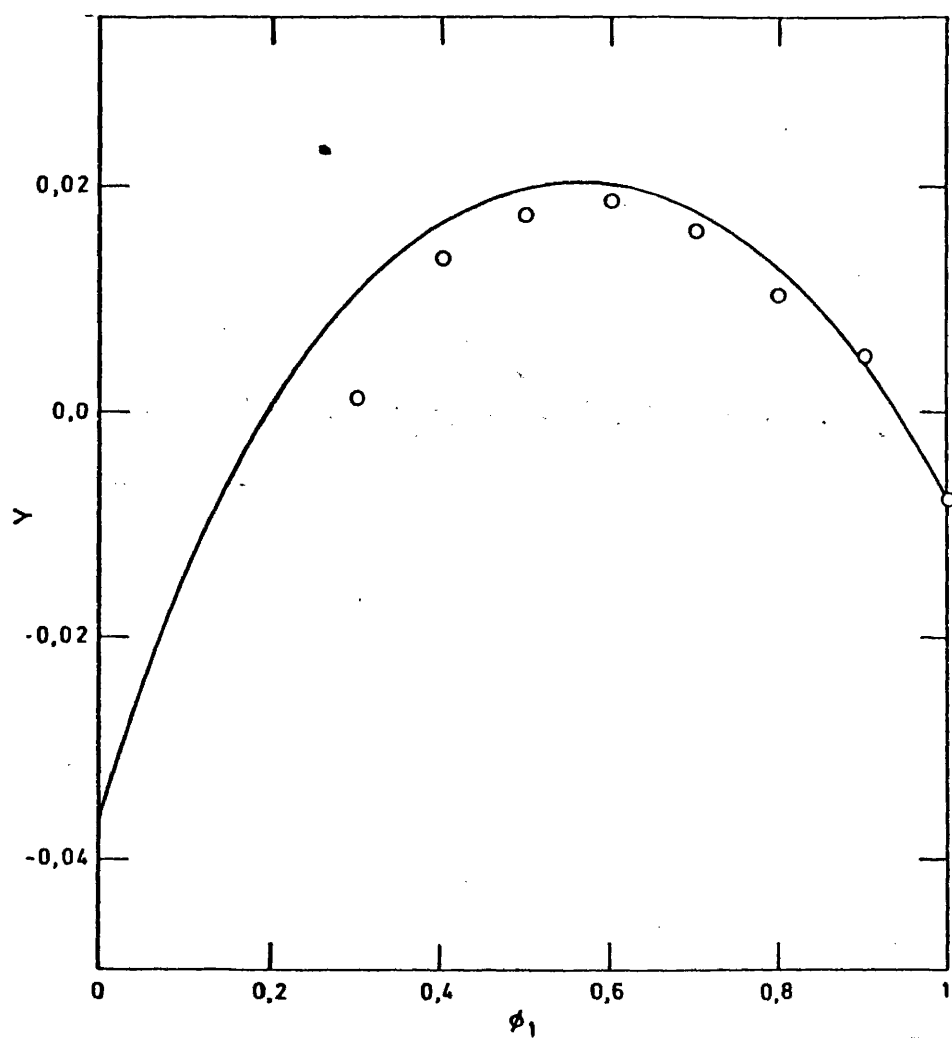


Figura 5.13.- Solvatación total para el sistema cosolvente  
PMMA/AcN(1)+PrOH(2). Experimental (o), FPP con  $s=$   
0,500 (—).

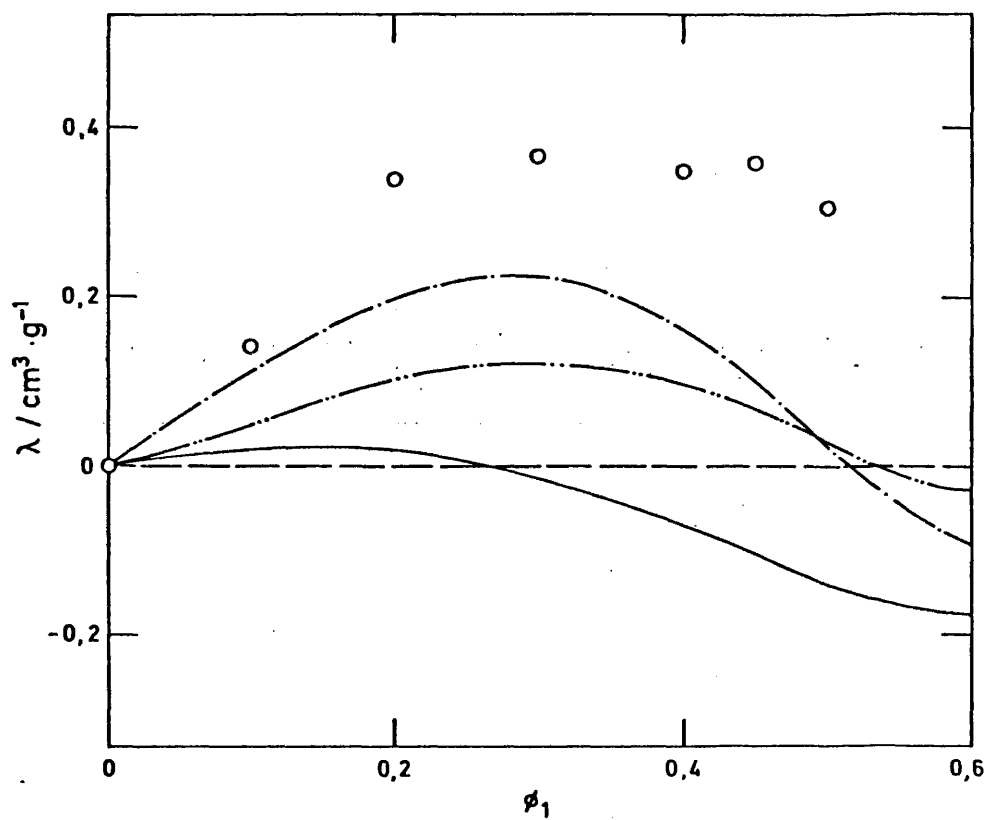


Figura 5.14.- Adsorción preferencial,  $\lambda$ , para el sistema cosolvente PMMA/AcN(2) + MeOH(1). Experimental (o), FH con  $\chi_T = 0$  (---), FH con  $\chi_T$  variable (-.-.-) y FPP con  $s = 0,485$  (—).

la expresión (5.18) conduce a valores de  $Y$  que coinciden exactamente con los valores de  $Y$  experimentales (Figura 5.15). Sin embargo, los valores de  $\lambda$  calculados con este valor de  $s$  y la expresión (5.25) muestran un total desacuerdo con los valores de  $\lambda$  experimentales como ocurría para los anteriores sistemas.

#### 5.4.- Predicción del hinchamiento y adsorción preferencial en el equilibrio en el sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2)

El equilibrio termodinámico que se alcanza entre dos fases líquidas, una de ellas representada por un gel u ovillo hinchado y otra por una mezcla binaria de líquidos está determinado por dos expresiones. La primera está relacionada con la condición de equilibrio con respecto a la adsorción preferencial a solvatación total constante<sup>47</sup>

$$\ln(1+\epsilon/\phi_1) - 1.\ln(1-\epsilon/\phi_2) + (1-1) \ln(1-v_3) = 2\epsilon(1-v_3).$$

$$(\chi_{12} + \chi_T v_3) + v_3 \Delta\chi + [\chi_{12} - \chi_T(1-v_3)] v_3(\phi_2 - \phi_1) \quad (5.30)$$

donde  $\Delta\chi = 1 \chi_{23} - \chi_{13}$

La segunda está relacionada con la condición de equilibrio con respecto al hinchamiento total a composición de la mezcla de líquidos constante<sup>48</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\pi V_1}{RT} = & (u_1 + 1u_2) [\ln(1-v_3) + v_3] - \{\chi_{13}u_1 + 1\chi_{23}u_2 - \\ & - [\chi_{12} - 2\chi_T(1-v_3)]u_1u_2\}v_3^2 + \phi(\epsilon) \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\text{donde } \phi(\epsilon) = u_1 \ln(1-\epsilon/u_1) + 1u_2(1+\epsilon/u_2) - (1-1)\epsilon + \chi_{12}\epsilon^2 \quad (5.32)$$

Las expresiones (5.30) y (5.31) están definidas según el formalismo de FH.  $\epsilon$  representa la adsorción preferencial,  $v_3$  la fracción en volumen de polímero en el gel,  $u_i$  la fracción

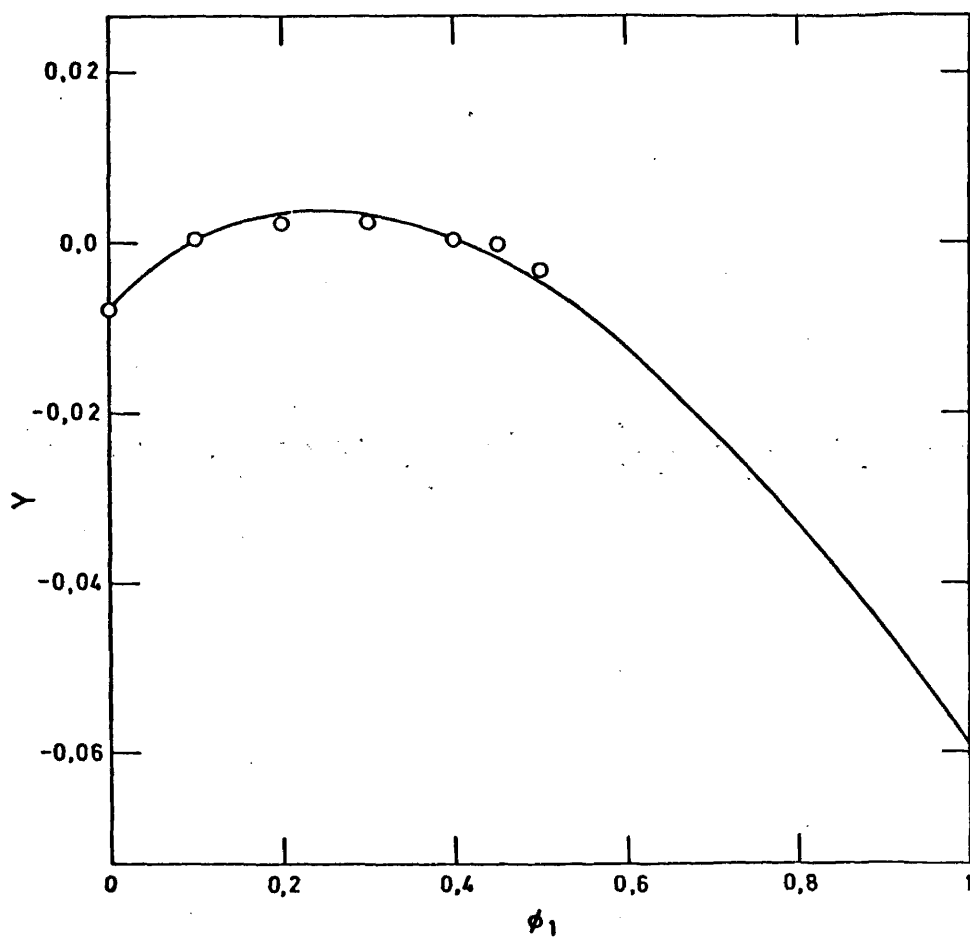


Figura 5.15.- Solvatación total para el sistema cosolvente PMMA/ AcN(2) + MeOH(1). Experimental (o), FPP con  $s=0,485$  (—).

en volumen de componente  $i$  en el gel referido a la mezcla de líquidos como base y  $\phi_i$  la fracción en volumen de componente  $i$  en la fase líquida libre de polímero. Si en la expresión (5.31) se hace  $u_1=1$  ó  $u_2=1$  se obtiene la expresión correspondiente a un sistema de dos componentes, polímero-líquido

$$\frac{-\pi V_i}{RT} = \ln(1-v_3) + v_3 + \chi_{i3}v_3^2 \quad \text{para } i=1,2 \quad (5.33)$$

En el caso en que la fase polimérica sea muy diluida, es decir,  $v_3 \rightarrow 0$ , las ecuaciones (5.30) y (5.31) se simplifican obteniéndose las relaciones aplicadas en el apartado 5.3.1.

La presión osmótica,  $\pi$ , que aparece en la expresión (5.31) debe ser reemplazada por la fuerza elástica,  $Pe$ , de la red de polímero cuando se trata del equilibrio de hinchamiento de una red de polímero. Dicha fuerza elástica viene dada por<sup>64</sup>:

$$Pe = RT ve h_3^{2/3} v_3^{1/3} \left(1 + \frac{2}{\phi}\right) (1+K) \quad (5.34)$$

donde  $ve = \rho_3/M_c$  es la densidad de entrecruzamiento de la red, siendo  $M_c$  el peso molecular entre nudos de la misma y  $\rho_3$  la densidad del polímero,  $h_3$  es la fracción en volumen de polímero en el momento de formación de la red,  $\phi$  es la funcionalidad de un nudo y  $K$  es una función de  $v_3$  y de dos parámetros de la red,  $\kappa$  y  $p$ , que representan, respectivamente la restricción a las fluctuaciones de los nudos de la red por las cadenas adyacentes y la dependencia con la deformación de las fluctuaciones de los nudos.

La densidad de entrecruzamiento,  $ve$  de la red de PMMA se ha calculado mediante las expresiones (5.33) y (5.34) a partir del valor de  $v_3$  determinado en AcEt a 25°C. Se ha tomado como valor de  $\chi_{13}$  el obtenido por medidas de difusión de luz de soluciones diluidas de PMMA en AcEt. Para  $\phi$  y  $h_3$  se han tomado los valores  $\phi=4$  y  $h_3=1$ ,  $1+K$  se ha calculado de acuerdo al va-



lor de  $v_3$  a partir de la curva teórica correspondiente a los valores  $p=2$  y  $\kappa=20$ <sup>(64,65)</sup>. En este caso  $(1+K)=1,33$ . Según lo anteriormente citado se ha llegado a un valor de  $ve=0,687 \cdot 10^{-3}$  moles.cm<sup>-3</sup>.

Con el valor de  $ve$  obtenido, los valores de  $v_3$  para AcN y BuOH a 25°C y las expresiones (5.33) y (5.34) se han calculado los valores de los parámetros de interacción  $\chi_{i3}$  que son  $\chi_{13}=0,68$  en el caso de PMMA reticulado/AcN y  $\chi_{23}=3,9$  para PMMA reticulado/BuOH que son diferentes de los valores de  $\chi_{i3}$  correspondientes al PMMA lineal en AcN y BuOH (Tabla 5.6).

La discrepancia entre ambas parejas de valores es muy acusada. En el caso del AcN la diferencia puede ser debida a fluctuaciones del parámetro de interacción con la concentración de polímero  $v_3$ . En el caso del BuOH,  $\chi_{23}$  determinado a partir de medidas de hinchamiento vendrá afectado por el error con que se ha determinado  $v_3$ , que será elevado dado que  $v_3$  es próximo a la unidad como consecuencia de la baja calidad disolvente del BuOH.

Con el fin de comprobar si la teoría de FH a través de las expresiones (5.30) y (5.31) es capaz de predecir cuantitativamente el comportamiento de nuestro sistema, se han estimado los valores de  $\chi_T$  necesarios para ajustar los datos experimentales de equilibrio de hinchamiento del sistema PMMA reticulado/AcN(1)+BuOH(2) a 25°C.

Así, a la composición  $\phi_1=0,5$ , tomando el valor  $\chi_{12}=1,38$  deducido de los datos de  $G^E$  a 25°C de la mezcla AcN(1)+BuOH(2) y para  $\chi_{13}$  y  $\chi_{23}$  los valores deducidos para disoluciones diluidas (apartado 5.3.1), los valores de  $\chi_T$  necesarios para ajustar los valores experimentales de equilibrio de hinchamiento a través de las expresiones (5.30) y (5.31) son  $\chi_T=1,92$  y  $\chi_T=0,75$  respectivamente.

Ambos valores positivos nos confirman una vez más que la teoría de FH sobreestima la influencia de las interacciones 1 - 2 sobre el hinchamiento total y la adsorción preferencial; si -

en la expresión (5.31) se considera  $\chi_{12} - 2\chi_T(1-v_3) = \chi_{12\text{eff}}$ , donde  $\chi_{12\text{eff}}$  es el parámetro de interacción efectivo se obtiene a partir del valor de  $\chi_T$  citado anteriormente  $\chi_{12\text{eff}} = 0,45$  que representa un 33% del valor real de  $\chi_{12}$ .

Así mismo, al igual que para el sistema PMMA lineal/AcN + BuOH no es posible encontrar un único valor de  $\chi_T$  que sea capaz de ajustar los datos experimentales de hinchamiento y adsorción preferencial del sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2).

Como se puede comprobar ni la teoría clásica de FH ni la más elaborada de FPP son capaces de describir el comportamiento termodinámico del PMMA lineal o reticulado en las mezclas AcN + n-alcoholes.

En el caso de los sistemas PMMA lineal/AcN + n-alcoholes la solvatación total  $Y$  queda descrita mediante el formalismo de FPP utilizando un  $s$  ajustado a los datos experimentales de  $Y$  en el sistema PMMA lineal/AcN + BuOH y utilizando el valor de  $s$  geométrico para los sistemas PMMA/AcN + (MeOH, PrOH).

Los valores de  $s$  que dan una predicción aceptable de la función  $Y$  no dan una descripción de  $\lambda$  en ninguno de los tres sistemas.

La utilización de  $\chi_T$  como parámetro ajustable de la teoría de FH conduce a los mismos resultados, no siendo factible encontrar valores de  $\chi_T$  que den una predicción ni siquiera cualitativa de la variación de  $\lambda$  e  $Y$  conjuntamente en los sistemas PMMA lineal/AcN + n-alcoholes y PMMA reticulado/AcN+BuOH.

No es de extrañar la incapacidad de ambos formalismos en predecir el comportamiento de los sistemas aquí estudiados dado que sólo deberían ser aplicados a sistemas apolares, con interacciones débiles entre sus componentes. No obstante, la utilización de  $\chi_T$  en la teoría de FH y  $s$  en la de FPP como parámetros ajustables ha conducido a establecer un acuerdo entre las predicciones teóricas y el comportamiento experimental de

sistemas polares en los que tenían lugar interacciones específicas<sup>21,46,66</sup>.

Parte del éxito en las predicciones teóricas en dichos sistemas se puede atribuir a la utilización de los valores experimentales para los parámetros de interacción binarios  $\chi_{ij}$ , que introducen en el desarrollo teórico la contribución de las interacciones específicas y polares.

Como ha sido mencionado, en nuestro caso, no ha sido posible determinar experimentalmente los valores de los parámetros de interacción PMMA-alcohol dado el carácter no disolvente de los alcoholes. Dichos parámetros han sido calculados a partir de la teoría y por tanto sus valores al no tener el carácter empírico del parámetro de interacción AcN-PMMA no podrán reflejar explícitamente de igual manera las interacciones específicas entre los diferentes grupos o los efectos de orden o asociación en el seno de las mezclas que son factores que influyen decisivamente en el comportamiento de los sistemas aquí estudiados.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.Brandup, E.H.Innergut; "*Polymer Handbook*", 2<sup>a</sup> Ed., Wiley Interscience, New York (1975).
- 2.- W.H.Stockmayer, M.Fixman; *J.Polym.Sci., Part C*, 1, 137 (1963).
- 3.- P.J.Flory; "*Statistical Mechanics of Chain Molecules*" Interscience, New York, (1969).
- 4.- P.Munk, M.E.Halbrook; *Macromolecules*, 9, 441, (1976).
- 5.- J.M.G.Cowie; *Polymer*, 7, 487, (1966).
- 6.- A.Horta, M.G.Prolongo, R.M.Masegosa, I.Hernández-Fuentes; *Polymer*, 22, 1147, (1981).
- 7.- J.Oth y V.Desreux; *Bull.Soc.Chim.Belge*, 63, 285, (1954).
- 8.- H.G.Elias y col.; *Makromol. Chem.*, 89, 228, (1965).
- 9.- A.Dondos , P.Rempp, H.Benoit; *J.Polym.Sci., Part C*, 30 9, (1970).
- 10.- A.Dondos , D.Patterson; *J.Polym.Sci., Part A-2*, 5, 230 (1967).
- 11.- A.Dondos , H.Benoit; *Eur.Polym.J.*, 4, 561, (1968).
- 12.- F.G.Fox; *Polymer*, 3, 111, (1962).
- 13.- S.Krause, E.Cohn-Ginsberg; *J.Phys.Chem.*, 67, 1479, (1963).

- 14.- I.Katime, A.Roig, L.M.Leon, S.Montero; *Eur.Polym.J.*, 13, 59, (1977).
- 15.- M.G.Prolongo; R.M.Masegosa, I.Hernández-Fuentes, A. Horta; *Macromolecules*, 14, 1526 (1981).
- 16.- P.R.Sundararajan, P.J.Flory; *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 5025, (1974).
- 17.- E.Saiz; Datos sin publicar.
- 18.- I.Fernández-Pierola; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense, Madrid (1981).
- 19.- F.Fernández-Martín, I.Fernández-Pierola, A.Horta; *International Conference on Thermodynamics*, Merseburg, Agosto 26-29, (1980). Preprints nº114.
- 20.- F.Fernández-Martín, I.Fernández-Pierola, A.Horta; *J.Polym. Sci.*, Phys.Ed., 19, 1353, (1981).
- 21.- M.G.Prolongo; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense Madrid, (1982).
- 22.- O.Quadrat, M.Bohdanecký, L.Mrkuicková; *Makromol.Chem.*, 182, 445, (1981).
- 23.- I.Fernández-Pierola, A.Horta; *J.Chim.Phys.Phys.Chim. Biol.*, 77, 271, (1980).
- 24.- *2nd International Conference on Thermodynamics of Solutions of non-Electrolites*, Lisboa, Portugal, (1982).
- 25.- A.Dondos, H.Benoit; *Macromolecules*, 6(2), 242, (1973)

- 26.- J.Pouchlý, D.Patterson; *Macromolecules*, 6(3), 465, -  
(1973).
- 27.- A.Dondos , H.Benoit; *Polymer*, 19, 523 (1978).
- 28.- A.Dondos , *Polymer*, 19, 1305 (1978).
- 29.- A.Dondos , H.Benoit; "*Order in Polymer Solutions*", -  
K.Solc Ed. Gordon and Breach, London (1976).
- 30.- A.Dondos, H.Benoit; *Polym.Letters*, 7, 335, (1969).
- 31.- J.Scornaux, R.V.Leemput; *Makromol.Chem.*, 177, 2721, -  
(1976).
- 32.- H.Yamakawa; *Modern Theory of Polymer Solutions*", Har-  
per and Row, New York, (1971).
- 33.- I.Nishio, S.T.Sung, G.Swislow, T.Tanaka; *Nature*, 5281,  
(5728), 208, (1979).
- 34.- M.Nierlich, J.P.Cotton, B.Farnoux; *J.Chem.Phys.*, 69(4),  
1379 (1978).
- 35.- S.T.Sung, I.Nishio, G.Swislow, T.Tanaka; *J.Chem.Phys.*,  
73(12), 5971 (1980).
- 36.- G.Swislow, S.T.Sung, I.Nishio, T.Tanaka; *Physical Re-  
view Lett.*, 44(12), 796 (1980).
- 37.- T.Tanaka; *Polymer*, 20, 1404, (1979).
- 38.- S.Fujishige, H.G.Elias; *Die Makromol.Chem.*, 155, 127,  
(1972).

- 39.- S.Fujishige, H.G.Elias; *Die Makromol.Chem.*, 155, 137, (1972).
- 40.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1185, (1972).
- 41.- J.M.G.Cowie, J.T.McCrindle; *Eur.Polym.J.*, 8, 1325, (1972).
- 42.- J.M.G.Cowie, I.J.McEwen; *Macromolecules*, 7, 291, (1974).
- 43.- H.Maillols, L.Bardet, S.Gromb; *Eur.Polym.J.*, 15, 307, (1979).
- 44.- I.Katime, C.Strazielle; *Makromol.Chem.*, 178, 2295, (1977).
- 45.- I.Katime, J.Tamarit, J.M.Teijon; *An.Quím.*, 75, 7, (1979).
- 46.- A.Horta, I.Fernández-Pierola; *Macromolecules*, 14(5), 1519 (1981).
- 47.- A.Zivný, J.Pouchlý; *J.Polym.Sci., Part A-2*, 10, 1467, (1972).
- 48.- J.Pouchlý, A.Zivný; *J.Polym.Sci., Part A-2*, 10, 1481, (1972).
- 49.- A.Zivný, J.Pouchlý, K.Solc; *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 32, 3358 (1967).
- 50.- I.Katime, J.R.Ochoa, L.C.Cesteros, J.Peñafiel; *Polymer Bullentin*, 6, 429, (1982).
- 51.- I.Fernández-Pierola, A.Horta; *Polymer*, 22, 783, (1981).

- 52.- A.Horta, I.Fernández-Pierola; *Polymer*, 22, 783, (1981).
- 53.- Z.Tuzar, M.Bohdanecký; *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 32, 3358 (1967).
- 54.- A.R.Schultz, P.J.Flory; *J.Polym.Sci.*, XV, 231, (1955).
- 55.- B.E.Read; *Trans.Faraday Soc.*, 56, 382, (1960).
- 56.- J.Pouchlý, A.Živný, K.Šolc; *J.Polym.Sci., Part C*, 23, 245, (1968).
- 57.- P.J.Flory; *Discuss.Faraday Soc.*, 49, 7, (1970).
- 58.- J.Pouchlý, D.Patterson; *Macromolecules*, 9, 574, (1976).
- 59.- A.Horta; *Macromolecules*, 12, 785 (1979).
- 60.- J.G.Mehling, U.Onken, W.Arlt; *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, Vol.I, Part.2b (1978).
- 61.- B.A.Wolf, G.Blaum; *J.Polym.Sci.Polym.Phys.Ed.*, 13, 1115, (1975).
- 62.- I.Prigogine; "*The Molecular Theory of Solutions*", North Holland, Amsterdam (1957).
- 63.- D.Patterson, G.Delmas; *Trans.Faraday Soc.*, 65, 708, (1969).
- 64.- P.J.Flory; *Macromolecules*, 12, 119, (1979).
- 65.- M.A.Llorente, J.E.Mark; *Macromolecules*, 13, 681, (1980).
- 66.- A.Horta, M.Criado-Sancho; *Polymer*, 23, 1005, (1982).



165'

165<sup>2</sup>

RESUMEN Y CONCLUSIONES

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Se ha determinado la energía Gibbs de exceso de las mezclas AcN+PrOH y AcN+BuOH a 25°C por la técnica de difusión de luz. La variación de las propiedades de exceso de los sistemas AcN+álcoholes puede ser explicada por la interacción desfavorable nitrilo-cadena carbonada de alcohol.

2.- El modelo de Flory-Prigogine-Patterson aplicado a las mezclas AcN + PrOH y AcN + BuOH es incapaz de predecir el comportamiento termodinámico de ambas, como cabía esperar dada la polaridad y la naturaleza ordenada de ambos líquidos.

3.- Se han determinado mediante medidas de difusión de luz en acetato de etilo, a 25°C, los pesos moleculares promedio en peso,  $M_w$ , de las muestras de PMMA utilizadas, que son esencialmente monodispersas y heterotácticas. El PMMA reticulado ha sido obtenido por nosotros por copolimerización radical del metacrilato de metilo y metacrilato de alilo utilizando como iniciador peróxido de benzoilo.

4.- Se han determinado las viscosidades intrínsecas,  $[\eta]$ , y constantes de Schultz-Blaschke,  $K_s$ , de cinco muestras de PMMA lineal, en función de la composición de la mezcla AcN + BuOH y en los disolventes benceno y cloroformo a 25°C. El BuOH se comporta como un no disolvente del PMMA, por tanto el rango de composiciones de mezcla que se ha podido cubrir ha sido  $\phi_1=1-0,3$  para los pesos moleculares mas bajos; dicho rango se va estrechando a medida que aumenta  $M_w$ .  $[\eta]$  presenta un máximo acusado a  $\phi_1=0,55$  y  $K_s$  alcanza valores elevados en las composiciones extremas indicativos de asociación, mientras que para composiciones intermedias adopta valores comprendidos entre 0,3-0,4, típicos de ovillos expandidos en buenos disolventes.

5.- Las dimensiones sin perturbar,  $K_\theta$ , del PMMA en función de la composición de la mezcla AcN + BuOH se han calculado a través de la expresión de Stockmayer-Fixman. Se observa que  $K_\theta$

en AcN presenta valores inferiores a los encontrados para muestras de PMMA, similares a las aquí utilizadas, en otros disolventes, pudiéndose justificar este hecho en base al carácter de líquido ordenado del AcN.

En la mezcla  $K_0$  presenta valores más elevados que en AcN lo que está de acuerdo con los valores de  $G^E$  positivos de la mezcla AcN + BuOH.

6.- Se han detectado dos puntos theta intramoleculares,  $a=0,5$  y  $B=0$ , en el sistema PMMA/AcN + BuOH a las composiciones  $\phi_1=0,93$  y  $\phi_1=0,31$ .

7.- La variación del segundo coeficiente del virial,  $A_2$ , y por consiguiente de la solvatación total  $Y$  con la composición de la mezcla, determinada a partir de medidas de difusión de luz, a  $25^\circ\text{C}$ , en los sistemas PMMA/AcN(1)+BuOH(2), PMMA/AcN(1)+PrOH(2) y PMMA/AcN(2)+MeOH(1) revela la existencia de un máximo en  $A_2$  y en  $Y$  de acuerdo con el carácter cosolvente de dichos sistemas.

En el sistema PMMA/AcN + MeOH el máximo alcanzado en  $Y$  es un orden de magnitud inferior al de los otros dos sistemas. En el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2), el máximo de  $A_2$  se da a  $\phi_1=0,60$ , coincidente con el máximo encontrado en  $[\eta]$ .

8.- Se ha determinado el parámetro de adsorción preferencial,  $\lambda$ , en los sistemas PMMA/AcN(1)+BuOH(2), PMMA/AcN(1)+PrOH(2) y PMMA/AcN(2)+MeOH(1). Ninguno de los tres sistemas presenta inversión en la adsorción preferencial, dándose adsorción selectiva de AcN en todo el rango de composiciones en los sistemas PMMA/AcN(1)+BuOH(2) y PMMA/AcN(1)+PrOH(2), mientras que en el sistema PMMA/AcN(2)+MeOH(1) se da adsorción selectiva del MeOH. El comportamiento de los tres sistemas en cuanto a  $\lambda$  confirma que el efecto cosolvente no va ligado a la existencia de una inversión en la adsorción preferencial.

9.- Los sistemas PMMA/AcN + BuOH y PMMA/AcN + MeOH presentan dos puntos theta intermoleculares, ( $A_2=0$ ), correspondientes a  $\phi_1=0,93;0,34$  y  $\phi_1=0,2;0,42$ , respectivamente, mientras en el sistema PMMA/AcN + PrOH se alcanza un punto theta intermolecular a  $\phi_1=0,93$ . En el sistema PMMA/AcN(1)+BuOH(2) la mezcla  $\theta$  intermolecular  $\phi_1=0,34$  no coincide con la intramolecular,  $\phi_1=0,31$ , lo que puede ser explicado en base a la elevada adsorción preferencial de AcN que se detecta en ese entorno de composición, que provoca que sea necesario empobrecer la calidad disolvente de la mezcla exterior para alcanzar la condición intramolecular, según la cual  $[\eta] \propto M^{1/2}$ .

10.- Se ha determinado la fracción en volumen de polímero en el gel,  $v_3$ , en equilibrio con la mezcla de líquidos en función de la composición de la mezcla exterior,  $\phi_1$ , en el sistema PMMA reticulado/AcN(1) + BuOH(2) a 25°C y 49°C.  $v_3$  presenta valores mínimos a composiciones de mezcla que coinciden con aquellas en las que  $[\eta]$  y  $A_2$  alcanzaban valores máximos para el PMMA lineal en la misma mezcla de líquidos. A 49°C se observa un mayor poder de hinchamiento de la mezcla AcN(1)+BuOH(2) que a 25°C, que se hace más patente para mezclas que presentan mayor contenido en BuOH ( $\phi_1 > 0,3$ ).

11.- Se ha determinado el parámetro de adsorción  $\lambda(v_3)$  en función de la composición de la mezcla a 25°C y 49°C para el sistema PMMA reticulado/AcN(1)+BuOH(2). A 25°C el comportamiento de  $\lambda(v_3)$  vs.  $\phi_1$  es similar al encontrado en el polímero lineal para la misma mezcla de líquidos a la misma temperatura, si bien se observa en este caso una cuestionable adsorción selectiva de BuOH en el rango  $\phi_1=1 - 0,8$ . A 49°C la adsorción selectiva de AcN se da en todo el rango de composiciones, llegando a adoptar valores más elevados que a 25°C.

12.- La variación de  $v_3$  y  $\lambda(v_3)$  con  $\phi_1$  en el sistema PMMA reticulado/AcN(1)+BuOH(2) permite poner de manifiesto por primera vez, la influencia del efecto cosolvente sobre el comportamiento de una red de polímero hinchada en una mezcla binaria de líquidos.

13.- Los valores de  $\lambda$  e  $Y$  en los sistemas PMMA lineal/AcN + alcoholes se analizan en base a la diferencia de los volúmenes molares existente entre los líquidos que componen la mezcla y a la diferencia en los parámetros de interacción binarios, y se comparan los resultados obtenidos de  $\lambda$  e  $Y$  con los predichos a través del formalismo clásico de Flory-Huggins, - así como a través del formalismo de Flory-Prigogine-Patterson.

14.- Utilizando los valores de los parámetros de interacción binarios,  $\chi_{13}$ , deducidos para el sistema PMMA lineal/ - AcN(1)+BuOH(2) se ha calculado el parámetro de interacción ternario,  $\chi_T$ , necesario para ajustar los datos experimentales de  $\lambda(v_3)$  y  $v_3$  en el sistema PMMA reticulado/AcN(1)+BuOH(2) al formalismo de Flory-Huggins.

15.- Se ha encontrado que ninguna de las teorías termodinámicas de disoluciones de polímeros es capaz de predecir el comportamiento de los sistemas PMMA lineal/AcN + alcoholes y PMMA reticulado/AcN + BuOH, dado que dichas teorías no tienen en cuenta efectos de rotura de orden o asociación o la existencia de interacciones específicas que son factores que intervienen al intentar explicar el comportamiento de los sistemas mencionados.

